

BEST AVAILABLE COPY**Three dimensionally periodic structural assemblies on nanometer and longer scales****Patent number:** JP2002527335T**Publication date:** 2002-08-27**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: **C04B38/00; C04B38/04; C09B69/00; G02B6/122;**
C04B38/00; C04B38/04; C09B69/00; G02B6/122;
(IPC1-7): C08J9/26; C04B38/04; B01J32/00; B82B1/00;
C01B31/02; C01B31/04; C01B33/18; C09C3/10;
C23C16/01; C30B29/04; G02F1/15; C08L101/00

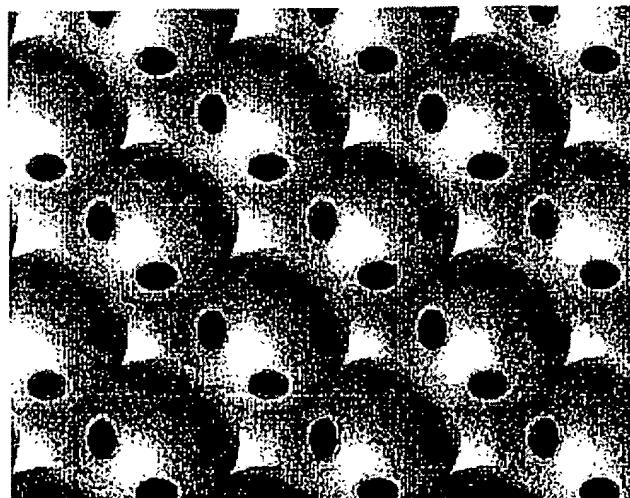
- european: C04B38/00C; C04B38/04D; C09B69/00; G02B6/122P;
Y01N10/00

Application number: JP20000575816T 19991013**Priority number(s):** CA20012343915 20010411; US19980170826 19981013;
WO1999US23937 19991013**Also published as:****WO0021905 (A1)**
EP1121334 (A1)
US6261469 (B1)
CA2343915 (A1)**Report a data error here**

Abstract not available for JP2002527335T

Abstract of corresponding document: **US6261469**

This invention relates to processes for the assembly of three-dimensional structures having periodicities on the scale of optical wavelengths, and at both smaller and larger dimensions, as well as compositions and applications therefore. Invention embodiments involve the self assembly of three-dimensionally periodic arrays of spherical particles, the processing of these arrays so that both infiltration and extraction processes can occur, one or more infiltration steps for these periodic arrays, and, in some instances, extraction steps. The product articles are three-dimensionally periodic on a scale where conventional processing methods cannot be used. Articles and materials made by these processes are useful as thermoelectrics and thermionics, electrochromic display elements, low dielectric constant electronic substrate materials, electron emitters (particularly for displays), piezoelectric sensors and actuators, electrostrictive actuators, piezochromic rubbers, gas storage materials, chromatographic separation materials, catalyst support materials, photonic bandgap materials for optical circuitry, and opalescent colorants for the ultraviolet, visible, and infrared regions.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-527335

(P2002-527335A)

(43)公表日 平成14年8月27日(2002.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 0 4 B 38/04		C 0 4 B 38/04	B 2 K 0 0 1
B 0 1 J 32/00		B 0 1 J 32/00	4 F 0 7 4
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 6 9
31/04	1 0 1	31/04	1 0 1 Z 4 G 0 7 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 83 頁) 最終頁に続く

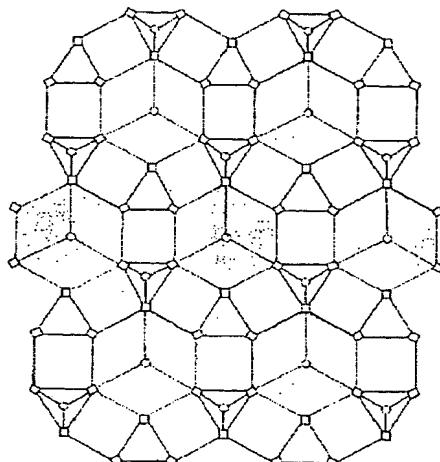
(21)出願番号	特願2000-575816(P2000-575816)
(86) (22)出願日	平成11年10月13日(1999.10.13)
(85)翻訳文提出日	平成13年4月13日(2001.4.13)
(86)国際出願番号	PCT/US99/23937
(87)国際公開番号	WO00/21905
(87)国際公開日	平成12年4月20日(2000.4.20)
(31)優先権主張番号	09/170,826
(32)優先日	平成10年10月13日(1998.10.13)
(33)優先権主張国	米国(US)
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP

(71)出願人	アライドシグナル インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07962-1057 モーリスタウン コロムビ ア ロード 101
(72)発明者	ザクヒドフ, アンヴァー アメリカ合衆国ニュージャージー州07869, ランドルフ, ドーバー-チェスター・ロー ド 117
(72)発明者	パウガーマン, レイ アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モーリス・ブレインズ, マウンテン・ウェ イ 411
(74)代理人	弁理士 村本 一夫 (外5名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノメートルスケール及びそれより大きいスケールの3次元周期性構造集成体

(57)【要約】

本発明は、光学波長のスケールで、及び小さな及び大きな寸法の両方において、周期性を有する3次元構造体を製造する方法、並びにそうした組成物及びその用途に関する。本発明の態様は、球体粒子の3次元周期性アレイの自己集成、浸透及び抽出法の両方が存在するこれら周期性アレイの加工、これら周期性アレイについての一つ又は二つ以上の浸透工程、及び場合により抽出工程を包含する。生成する製品は、慣用的な加工方法が使用され得ないスケールで3次元周期性である。これら方法により作られる製品及び材料は、熱電体及び熱電子体、エレクトロクロミック・ディスプレー素子、低誘電率電子基板材料、電子エミッター、圧電センサー及び同アクチューーター、並びに紫外線、可視光および赤外線領域の乳光着色剤として利用することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3次元周期性多孔質構造体の形成方法であつて、

(a) 少なくとも約300℃まで機械的及び熱的に安定である材料Aの球体を3次元周期性及び球体間気孔を有する第1構造体へ結晶化させること、

(b) この第1構造体を材料Aの球体間にネックが形成されるように処理すること、

(c) 前記第1構造体に材料Bを浸透させてA-B複合構造体を形成すること、及び

(d) 前記A-B複合体構造体から材料Aを除去して材料Bを含んでなる第2構造体を形成すること

を含んでなる方法。

【請求項 2】 該第1構造体が、立方、六方、又は面心立方と六方とが詰まつた配置の混合のいずれかであり；該材料Aの球体が実質的に単分散であり；前記材料Bが、ダイヤモンド、グラファイト炭素、又は原子状炭素若しくは有機ポリマーの無秩序形のいずれかから構成され；そして該第1構造体の3次元周期性が前記第2構造体内に複製される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】 該第1構造体が、約20nm～約100μmの直径を有するSiO₂球体のアレイを含んでなり、且つ、該浸透が球体A間の空間を実質的に完全に充填する溶融浸透方法による、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】 該材料Aの除去が、約200℃又はそれを下回る温度での、酸、塩基、又は溶媒化性若しくは反応性化学薬品のいずれかでの処理による、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】 前記第1構造体への材料Bの浸透が、球体A間の実質的に全空間の充填又は該空間の10%未満の充填のいずれかを生じさせる、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】 工程(a)～(d)が実質的に平らな基板上で達成され、前記3次元周期性多孔質構造体の厚みが1mm未満であり、前記実質的に平らな基板が、孔、窪み又は突起の周期性アレイでパターン化され、そして、それが材料Aの球体の結晶学的に配向した結晶化を生じさせる、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】 材料 B が、金属導体、原子状金属、熱電体、強誘電体若しくは強磁性体を含んでなるか又は炭素前駆体若しくは炭素／ケイ素前駆体であるかのいずれかであり、該方法が、この炭素前駆体を原子状炭素の形態へ又は炭素／ケイ素前駆体を炭素／ケイ素混合物へ熱転化する追加の工程を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 該材料 B が C - D 複合構造体を有する複合材料であり、そして前記 C - D 複合構造体中の材料 D が部分的に又は実質的に完全に除去されて材料 D を含んでなる 3 次元周期性構造体を形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】 前記第 1 構造体が、各球体直径が約 20 nm ~ 約 100 μm である少なくとも 2 種の異なる球体直径のアレイを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 前記第 1 構造体が、単分散な直径を有する材料 A₁ の円筒体を含んでなり、この第 1 構造体が、材料 A₁ の前記円筒体を材料 A の前記球体と一緒に結晶化させることにより得られる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】 該浸透が化学蒸着方法によるものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】 材料 A 及び有機ポリマー又はコポリマー B を含んでなる 3 次元周期性を有する複合構造体の形成方法であって、

(a) 材料 A の粒子を 3 次元周期性及び約 20 nm ~ 約 100 μm の格子反復寸法を有する第 1 構造体へ結晶化させること、

(b) 前記第 1 構造体に材料 B 又はその前駆体を浸透させて A - B 複合構造体を形成すること
を含んでなる方法。

【請求項 13】 球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含有する 3 次元周期性の熱電性又は熱電子性組成物であって、該球体直径が約 20 nm ~ 約 10 μm であり、且つ、該熱電性組成物が、約 50 容量 % 未満の電気絶縁性組成物を含有する組成物。

【請求項 14】 球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含有する 3 次元周期性の圧電気又は電気歪性材料組成物であって、該球体直径が約 20

nm～約100μmであり、且つ、得ることのできる電気発生歪みが、該電気歪性組成物について少なくとも1%である組成物。

【請求項15】 電気－光学回路中の光学スイッチ、ディスプレイのエレクトロクロミック元素、又は電気的にスイッチ可能なウインドーのいずれか一部である、請求項14に記載の組成物。

【請求項16】 球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含有する3次元周期性電気絶縁性構造体であって、ネックが前記球体アレイ中の隣接する球体間に存在し、そして該平均球体直径が約100nmを越えない構造体。

【請求項17】 電気回路基板上の堆積物である請求項16の電気絶縁性構造体であって、該構造体体積の少なくとも約75%が気孔空間によって占められ、且つ、該占められた体積が絶縁性気泡又は立方ダイヤモンドのいずれかを含んでなる構造体。

【請求項18】 球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含有する3次元周期性構造体を含んでなる、紫外光、可視光又は赤外光の波長についての着色剤であって、ネックが前記球体アレイ中の隣接する球体間に存在し、そして該平均球体直径が約20nm～約1μmである着色剤。

【請求項19】 有機ポリマーを含んでなる、請求項18に記載の着色剤。

【請求項20】 溶融加工可能なマトリックスポリマー中に分散された請求項18の着色剤であって、該着色剤の融点又は流動点が、該マトリックスポリマーの加工温度より高く且つ該マトリックスポリマーが実質的な熱崩壊を受ける温度より低いものであり、そして該マトリックスポリマー中に分散された着色剤の粒度が少なくとも一つの寸法で少なくとも約30μmである着色剤。

【請求項21】 マトリックスポリマー中の着色剤の粒子を含んでなる材料の着色を実質的に消去する方法であって、着色剤の粒子が可視光の波長で3次元周期性であるアレイを含んでなり、該方法が、該材料を該着色剤の溶融温度より高く且つ該マトリックスポリマーの崩壊温度を下回る温度まで加熱することを含んでなる方法。

【請求項22】 (a) 球体アレイの表面の反転複製である表面若しくは界面又は(b) エラストマー球体のいずれかを含有する3次元周期性構造体を有す

るエラストマーであって、該球体直径が約20nm～約100μmであるエラストマー。

【請求項23】 ダイヤモンド、水素化された表面を持つダイヤモンド、列理境界でsp₂炭素が導電性を付する多結晶ダイヤモンド、ダイヤモンド様炭素、又は窒素でドープされたダイヤモンドのいずれかの導電形態を含んでなる周期性材料であって、前記周期性材料が約20nm～約100μmである球体直径を有する球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含有する周期性材料。

【請求項24】 前記球体アレイが単結晶性球体アレイである、平面プレート又は平らな表面コーティングの形態にある、請求項23に記載の材料。

【請求項25】 錐い表面フィーチャーの炭素相における高電場による電子放出によって機能するデバイスであって、そのような錐い表面フィーチャーが請求項23の材料を含んでなるデバイス。

【請求項26】 その表面又は界面が球体アレイの表面の反転複製であるグラファイトを含んでなる3次元周期性材料であって、該球体直径が約20nm～約100μmであり、前記グラファイトのシートが前記球体アレイ中の球体のもとの表面について配向されている材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【政府陳述】

この発明は、国防省裁定の契約DAAB07-97-C-J036の下で政府の後援によりなされたものである。政府はこの発明に一定の権利を有する。

【0002】

【発明の分野】

本発明は、球体の自己集成とそれに続く一つ又は二つ以上の構造修正、浸透及び抽出法による3次元周期性構造体及び官能性複合材料の合成方法に関する。これらの構造体は、熱電体及び熱電子体、エレクトロクロミック・ディスプレー素子、低誘電率電子基板材料、(特にディスプレー用の)電子エミッター、圧電センサー及び同アクチュエーター、電気歪アクチュエーター、ピエゾクロミック性(piezochromic)ゴム、気体貯蔵材料、クロマトグラフィー用分離材料、触媒担持材料、光回路部品用光子バンドギャップ材料、並びに紫外線、可視光および赤外線領域の乳光着色剤として利用することができる。

【0003】

【関連技術の説明】

この技術では、常用の機械加工法のような方法でミリメートルスケールで反復する周期性構造を有する物品の色々な製造手段が説明されている。小型の製造方法のような、最低約100ミクロンの3次元周期性を有する物品の製造方法も利用できる。もう一方の極端では、通常の結晶化でオングストロームスケールで周期性を有する3次元周期性構造体を得ることができる。これら両極端の中間に、約100ミクロンから約10nmまでの製造性ギャップ(manufacturability gap)があり、このギャップのところでは、現在のところ、所望とされる材料から3次元周期性構造体を製造することは困難であるか、又は不可能である。本発明は、この製造性ギャップにおいてそのような周期性構造体を製造できるようにするものである。

【0004】

光及び電子線リソグラフィーのような既知の方法を用い、そしてリソグラフィ

ーで製造された表面から機械的にエンボス加工すると、この製造性バンドギャップにおいて2次元周期性構造体を製造することができる。しかし、第3の次元での同じような周期性の達成は最大の問題をもたらした。コロイド粒子（特に、球形で、直径がほとんど単分散性であるコロイド粒子）の自己集成で3次元周期性構造体を造るときに、限られた成功が達成されているだけである。さらに、ある研究者は、 SiO_2 の球体からできている多孔質周期性構造体を金属類超伝導体及び半導体を含めて他の材料で充填する際に成功を収めた [V. N. ボゴモロフ (V. N. Bogomolov) 等の Phys. Solid State, 37, No. 11, 1874 (1995) 及び Phys. Solid State, 39, No. 11, 341 (1997) を参照されたい]。しかし、被浸透構造体から SiO_2 の球体を除去する方法は発見されず、従ってこれら球体の存在はその被浸透材料に由来する望ましい性質を低下させる可能性がある。被浸透材料の3次元アレイの構造を保存し、同時に SiO_2 球体の抽出を可能にする総合的方法を案出することは、困難性が従来技術では扱われていなかったさらに高レベルのものであることを意味する。

【 0 0 0 5 】

従来の研究においてそれ以上の成功を欠いていたことは、幾つかの一般的な問題を反映したことである。高温浸透法を実施するためには、300°Cを越える温度まで熱的に及び機械的に安定である（結晶化した SiO_2 球体のアレイのような）第1マトリックス材料を使用することが必要である。しかし、このような熱的に安定なマトリックス材料に抽出法がうまくいくことは証明されていなかった。1つの理由は、（本発明の前抽出法が利用されなければ）そのようなマトリックス材料を抽出するのはトポロジー上不可能なことである—マトリックス材料の球体が被浸透材料中に埋入されているからである。このトポロジー上の問題がたとえ解決できたとしても、（ SiO_2 のような）高熱安定性マトリックス材料のそのような抽出を被浸透材料の構造を崩壊させずに行うと言う未解決の問題が依然として残っている。しかし、マトリックス材料としての低熱安定性ポリマー（加熱すると気体に変わる）を結晶化し、これら材料を低温法で浸透処理を行い、次いでもとのポリマー粒子を気相法で除去する（ポリマーの崩壊をもたらす）ときに、ある程度の成功はあった。具体的に言うと、ベレブ (Veleb) 等 [Nature

, 389, 447 (1997)] は、化学反応を用いてシリカをポリスチレンラテックス粒子アレイの内部で塗料として形成し、次いでそのポリスチレンを焼去する（単位セルパラメーターの 20 ~ 35 % の収縮が起こる）ことによって、シリカの 3 次元周期性シェルを製造した。同様に、ウィーンホーベン (Wijnhoven) 及びボス (Vos) [Science, 281, 802 (1998)] は、ポリスチレンラテックスの球体を面心立方構造体に集成し、（浸透、反応および乾燥の各工程を 8 回以下用いて）そのポリスチレン球状構造体の内部でテトラプロポキシチタン (titane) を化学的に反応させ、次いでそのポリスチレン球体を焼去する（単位セルパラメーターの 33 % の収縮がもたらされる）ことによって、チタニアの類似結晶を製造した。チタニア、ジルコニア及びアルミナを製造するために、ポリスチレン球体に基づく全く同様の方法が B. T. ホーランド (B. T. Holland) 等 [Science, 281, 538 (1998)] により用いられた。このような方法は、反応性コーティング層中の孔（又は層の透過性）を利用して熱分解で生成する気体類を放出できるようによることによって、前記のトポロジー問題を回避することができる。しかし、この方法は、（1）高温で浸透させることが最も望ましい材料には適用できないこと、（2）ポリマー球体を大きな寸法を持つよく配向した結晶に結晶化させるのが困難なこと、（3）気体の放出中に被浸透材料の構造体の中に孔が生ずる可能性があること、（4）初めの構造体に対比して最終構造体に約 20 ~ 35 % の格子パラメーターの収縮が発生し、それが構造の完全性を乱し得ること、（5）もとの構造体中の気孔空間の複製が不正確なこと（前記文献の顕微鏡写真から明白）、（6）ポリマー球体の集成体が機械的強固さに欠けること（このことはまた浸透法を制限する）、（7）証明済みの化学的方法でもとのオパール構造体の気孔空間の完全充填を達成する（従って、そのオパール構造体の体積反転 (volumetric inverse) を達成する）ことは不可能であること、および（8）ポリマーのような熱的に不安定な材料からなる格子構造体の製造には熱分化で除去されるテンプレートは不適当であることのために、一般に不満足なものである。それに代わる方法として、イムホフ (Imhof) とパイン (Pine) [Nature, 389, 948 (1997)] は、ゾルーゲル法を用いて材料を単分散エマルジョンの液滴の自己集成で堆積させることによって周期性フォームを製造した。この方法が普遍性に欠

けることで適用に障害がもたらされ、エマルジョンの自己組織化で大きな寸法を持つよく配向した材料を与える能力がなく、得られる製品の配向度は貧弱であり、そしてゲルの乾燥工程中における材料の収縮が大きい（約 50 %）。

【 0 0 0 6 】

必要とされ、且つ従来技術が提供していなかったものは、任意に選ばれる材料から 100 ミクロン～10 nm のスケールで周期性を持つ 3 次元周期性構造体を形成する手段である。このような材料は、格子周期性のスケールが性質に大きな効果を持つ多数の用途に必要とされる。さらに、従来技術では、最新のディバイス用途に必要とされる複雑な多成分構造体を造る能力は証明されていなかった。これらの多成分構造体の形成には、多重浸透、抽出工程を、規則性を実質的に落とすことなく行う能力、構造チャンネルを単位セルの寸法とは無関係に制御する能力、高温で浸透を行う能力、及び被浸透材料の連続性をエンジニアが溶融相法で制御自在に破る能力が必要になる—これら能力に、オパール複製構造体又はさらに複雑な構造体のいずれかをもたらす従来技術の方法で証明されたものは一つもない。また、有機ポリマー（特に、エラストマーポリマー及び圧電性ポリマー）のような熱的に不安定な材料から 26 % 未満の充填率を有するナノスケールの 3 次元周期性構造体を造る方法も必要とされるが、このような方法も従来技術には存在しない。加えて、従来技術には、オパール構造を持つ気孔空間の完全充填体積反転である材料を製造するのに利用できる方法はないが、このような構造を持つ材料は本明細書に記載される用途には必要なものである。

【 0 0 0 7 】

【 発明の要旨 】

本発明は、3 次元周期性多孔質構造体の形成方法であって：

- (a) 少なくとも約 300 °C まで機械的に及び熱的に安定である材料 A の球体を 3 次元周期性及び球体間気孔を有する第 1 構造体へ結晶化させ、
- (b) この第 1 構造体を材料 A の球体間にネックが形成されるように処理し、
- (c) 前記第 1 構造体に材料 B を浸透させて A-B 複合構造体を形成し、そして
- (d) 前記 A-B 複合構造体から材料 A を除去して材料 B を含んでなる第 2 構

造体を形成する

工程を含んでなる方法を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

本発明は、また、複合材料A及び有機ポリマーBを含んでなる3次元周期性を有する構造体の形成方法であって：

(a) 材料Aの粒子を3次元周期性及び約20nm～約100μmの格子反復寸法を有する第1構造体へ結晶化させ、

(b) 前記第1構造体に材料Bかその前駆体のいずれかを浸透させてA-B複合構造体を形成する

工程を含んでなる前記方法を提供する。

本発明は、さらに、材料A及びBを含んでなる3次元周期性を有する多孔質構造体の形成方法であって：

(a) 材料Aの粒子を3次元周期性を有する第1構造体へ結晶化させ、

(b) 材料Aの粒子を粒子間ネックが形成されるように処理し、

(c) 前記第1構造体に材料Bを浸透させてA-B複合構造体を形成し、そして

(d) いずれかの成分A又はBであるが、両者ではないその成分を部分的に又は完全に溶融させ、そして凝固させる

工程を含んでなる前記方法を提供する。

【 0 0 0 9 】

本発明は、なおもさらに、球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含んでいる3次元周期性の熱電性又は熱電子性組成物であって、その球体直径が約20nm～約10μmであり、且つその熱電性組成物が約50容量%未満の電気絶縁性組成物を含んでいる前記熱電性又は熱電子性組成物を提供する。

本発明は、また、球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含んでいる3次元周期性の圧電性セラミック、圧電性ポリマー又は電気歪性材料の組成物であって、その球体直径が約20nm～約100μmであり、且つ得ることができる電気発生歪みがその電気歪性組成物について少なくとも1%である前記材料組成物を提供する。

【 0 0 1 0 】

本発明は、さらに、球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含んでいる3次元周期性の電気絶縁性構造体であって、その球体アレイ中の隣接する球体間にネックが存在し、そしてその平均球体直径が約100nmを越えない前記電気絶縁性構造体を提供する。

本発明は、なおも更に、球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含んでいる3次元周期性構造体を含んでなる、紫外線、可視光又は赤外線の波長のための着色剤であって、その球体アレイ中の隣接する球体間にネックが存在し、そしてその平均球体直径が約20nm～1μmである前記着色剤を提供する。

本発明は、さらにまた、着色剤の粒子をマトリックスポリマー中に含んでなる材料の着色を実質的に消去する方法であって、その着色剤の粒子が可視光の波長において3次元周期性であるアレイを含んでなり、その方法が前記材料を前記着色剤の溶融温度よりは高く、且つ前記マトリックスポリマーの崩壊温度よりは低い温度まで加熱することを含んでなる前記方法を提供する。

【 0 0 1 1 】

本発明は、なおもさらに、(a) 球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面か、又は(b) エラストマーの球体のいずれかを含んでいる3次元周期性構造を有するエラストマーであって、その球体直径が約20nm～約100μmである前記エラストマーを提供する。

本発明は、また、ダイヤモンド、水素化された表面を持つダイヤモンド、粒界におけるsp²炭素が導電性を与えてる多結晶ダイヤモンド、ダイヤモンド様炭素又は窒素でドープされたダイヤモンドのいずれかの導電性形態を含んでなる周期性材料であって、その周期性材料が約20nm～約100μmである球体直径を有する球体アレイの表面の反転複製である表面又は界面を含んでいる前記周期性材料を提供する。

【 0 0 1 2 】

本発明は、また、表面又は界面が球体アレイの表面の反転複製であるグラファイトを含んでなる3次元周期性材料であって、その球体直径が約20nm～約100μmであり、前記グラファイトのシートが前記球体アレイ中の球体のもとの表面に対して配向されている前記3次元周期性材料を提供する。

本発明は、また、表面又は界面が球体アレイの表面の反転複製である炭素を含んでなる3次元周期性材料であって、その球体直径が約20nm～約100μmであり、その炭素が約4～約10Åの平均細孔直径を有するフォームである前記3次元周期性材料を提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、また、少なくとも3種の空間的に分離した組成物を含んでなる3次元周期性材料であって、これら組成物間の界面が球体アレイの表面の反転複製であり、その球体直径が約20nm～約100μmである前記3次元周期性材料を提供する。

本発明の好ましい態様についての次の詳細な説明及び添付図面を参照すると、本発明はさらに明確に理解され、且つさらなる応用が明らかになるだろう。

【 0 0 1 4 】

【発明の具体的な説明】

本発明は、慣用的な製造方法では実現することができない規模で、3次元周期性である構造体の製造方法を提供する。これらの構造体は、この周期性によって提供される官能性のために、各種の用途に有用である。これらの用途は、熱電気性及び熱電子性、エレクトロクロミックディスプレー素子、低誘電率エレクトロニクス基質材料、電子エミッター（特にディスプレーに対して）、圧電式探知子及び作動子、電気歪性作動子、圧電変色ゴム、ガス貯蔵材料、クロマトグラフィー用分離材料、触媒担体材料、光学回路における光子バンドギャップ材料、及び紫外光、可視光、及び赤外光領域における乳白色着色剤としての使用を含む。

【 0 0 1 5 】

好ましい本発明の態様を提供する方法は、次の基本的な工程を含む。

(I) “オパール状”格子中に殆んど単分散の材料A（例えば250nmのSiO₂球体）の球体を組み立てることを含む第1の工程。オパール状（或いはオパール又はオパールテンプレート）の用語は、公知の天然のオパール貴石中のSiO₂充填物と同様な充填物又は球体を有する構造体を指す。好ましい態様において、このような組み立て体は、球体のコロイド状溶液からの沈降法（この速度は遠心によって促進される）による。

【 0 0 1 6 】

(II) 第 2 の工程において、球体は部分的に相互に接合して、限定された直径のネックが、隣接する粒子と接続するが、しかしオパール状構造体中の気孔空間は、パーコレートされたままである。好ましい態様において、この隣接する球体の部分的な接合は、高温での焼結による（これは SiO₂ 球体に対して好ましくは 650 ~ 900 °C である）。

(III) 次いで、この部分的に焼結された多孔性のオパールの結晶は、第 3 工程中でオパールに浸透させられる第 2 の材料（材料 B）の 3 次元周期性の集成体を得るためのテンプレートとして使用される。この B 材料は、オパールの気孔空間を実質的に充填するようにオパール中に浸透させることができるか（これは体積充填と呼ばれる）、又は B 材料はオパールの内部表面のコーティング（のみを与えるように浸透できるかこれは表面充填と呼ばれる）のいずれかである。浸透した溶液は、最終的又は前駆体的状態のいずれかで浸透した材料を意味する。

(IV) 第 4 の工程において、最初のオパール材料は、溶解され又は別の方法で除去されて、本来のオパール構造の反転複製である中空構造が得られる。この反転複製は、工程 3 の B の浸透が体積的なテンプレート化であった場合は、体積テンプレート化反転オパール（図 3）、又は工程 3 の B の浸透が表面的なテンプレート化であった場合には、表面テンプレート化反転オパール（図 9）のいずれかで呼ばれる。

【 0 0 1 7 】

本発明の目的のために、次の定義を使用する。一次オパールテンプレート（又は本来のオパール）は、所望の格子周期性を有する最初に形成された周期性構造体（材料 A の球体から）である。最も好ましい態様において、この一次オパールテンプレートは、面心立方（f c c）格子に充填された SiO₂ 球体の多孔性格子であろう。これらの、及び天然のオパールの構造と類似な構造を有する、構造的に関連する誘導された構造体は、母テンプレート中の球体が SiO₂ であるかないかに関わらず、オパール又はオパールテンプレートと称されるであろう。更に、オパールの気孔空間を第 2 の材料で部分的に又は完全に充填し、統いて本来のオパールの格子材料を除去することによって得られた構造体は、反転オパール

と呼ばれるであろう（一次オパールテンプレートの化学的組成に関わらず）。

【 0 0 1 8 】

本発明の他の態様において、この反転オパール複製は、更なる加工によって更に転換される。例えば体積的にテンプレート化された反転オパールは、本来の材料 A の球体の除去によって残された間隙中での、材料 C の周期性の沈積のためのテンプレートとして使用される。もう一つの所望による工程において、材料 C のみを含む直接のオパールの格子が得られるように、材料 B を除去することができる。更に複雑な組み立て方法は、材料 B の表面テンプレート化反転オパールに対して達成することができて、これはこのような反転オパールが、表面テンプレート化反転オパールの殻構造の内部及び外部に対応する別個にバーコレートされた二つの別個の気孔空間を有するためである。従って、これらの別個の気孔空間は、同一又は C₁ 及び C₂ と呼ばれる異なった材料のいずれかで別個に充填することができる。更に、C₁ 及び C₂ 材料は、表面充填又は体積充填のいずれかを得るよう浸透させることができる。更に、材料 D₁ による表面テンプレート化工程は、連続して一つ又はそれ以上の他の材料 (D₂、D₃、等) による同じ気孔経路の表面充填、又は同じ気孔経路の材料 D₂ による体積充填方法によるかのいずれかを引き続き行うことができる。更に部分的又は完全な除去方法を材料の改変のために使用することができる。例えば、一次オパールテンプレートの球体は、材料 A₁ でコートした材料 A₁ であることができる。A₁ / A₂ 複合球体を多孔質オパール中に組み立て、そしてこのオパールの細孔空間を材料 B で浸透した後、材料 A₁ を選択的に除去して、材料 B のマトリックス中で自由に動くことができる材料 A₂ の球体を得る事ができる。

【 0 0 1 9 】

球体間の伸長された界面を生成する上記の工程 II は、浸透された材料が一次オパールテンプレート中の A 材料の球体の内部表面を完全に覆う場合、反転オパールを製造するために重要である。この球体間の伸長された界面は、最も好ましくはオパール状の球体のアレイを、隣接する球体の間の球体間のネックの焼結を形成するために充分に高い温度に加熱することによって生成される。この焼結に必要な温度及び時間は、球体の組成に依存し、短時間及び高温は、典型的には長時

間及び低温と均等であろう。このような焼結方法は、球体が殆んど球形を維持することができなくなるような充分に流動性となるより低い温度で達成されなければならない。この方法を例示するために、必要な界面が焼結によって形成されるA材料の球体がSiO₂である本発明の態様を考える。このような方法は、通常二工程のアニール法によって達成される。第1の工程は、典型的には100～120°Cで2～3日間の低温アニールであって、過剰の水を除去し、そして第2工程は、典型的には650～800°Cで数時間の高温アニールである（近接する球体のシリカ間のSi—O—Si結合が得られる）。高温の球体間のシリカの流れは、それぞれの球体の球形を実質的に変化されることなく、限定された直径（250nmの球体において125nmまで）のネックを形成する。焼結は球体間の界面を与え、浸透後それを通つてSiO₂を除去することができるが、多すぎる焼結は、本来のfccシリカ格子の八面体及び四面体気孔間の通路を閉鎖することによって、浸透を阻止する。焼結が直径D = 250nmのSiO₂の球体を与え、これが短い距離dによって分離されている場合、幾何学的計算は浸透及び抽出の両方の方法に親和的な狭い範囲のD/dを示す。八面体及び四面体気孔空間の間の最も狭い経路の制約は、（111）平面の6個の周囲を取り巻く球体間の中間で起こり、そして $\Delta = 2(3)^{-1/2}d - D$ （これはD/dが1の場合38nmであり、そしてD/dが1.155より大きい場合ゼロである）の直径を有する。D/dをこの範囲で増加させると、最も近い隣接する球体間の円形界面の直径 $\delta = (D^2 - d^2)^{1/2}$ は、ゼロから $\delta = 125\text{ nm}$ まで増加する。浸透及び抽出工程は、これらの狭い経路を通つてミリメートルを超えるオパールの厚さまで進行し、これによって本来のオパール結晶（一次オパールテンプレート）の周期性構造の特徴を10nmの大きさまで複製化する。

【0020】

本発明の目的のために、球体A間の粒子間ネックは、材料Aを含む必要はない。これらのネックの特性に対する指針は、周囲を取り巻く材料Bから材料Aを抽出のための連続した通路の形成が可能であることである。例えば、このようなネックは、A球体の格子中に材料Bを浸透させて、球体間の接合が材料Bで完全に充填しないことによって形成することができる。別の方法として、本発明の目的に適

した球体間の接合は、A 球体の自己組み立てアレイの内部表面を、材料 A' で表面コーティングによって形成することができ、これは、好ましくは A 球体を除去すると同一の抽出法によって除去することができる（材料 B の浸透後）。然しながら、A 粒子の間の粒子間のネックを形成するための最も好ましい方法は、焼結である。圧力、好ましくは静水圧を高温でこれらの粒子間のネックに導く機械的な変型を形成するために使用することができる。更に、非静水圧的な機械的応力（好ましくは高温で）の適用により惹き起こされる機械的変形をオパール又は誘導された構造の対称性を減少するために使用することができる。

【 0 0 2 1 】

特定の用途のために必要な構造にもよるが、一次オパールテンプレートは、材料 B の浸透に先立って、このオパールの表面エネルギー又は構造を変更する化学薬品にさらすことができる。例えば、SiO₂ 球体の表面は、この表面に有機シラン（例えばビニルトリエトキシシラン及びビニルトリクロロシラン）を反応させることによって、又はオパール中に固体炭化水素（例えばポリ（o-フェニレン））の溶液を浸透させ、統いて溶媒を蒸発することによって疎水性にすることができる。各種の方法を構造的改変に使用することができる。例えば、オパール球体の、球体の非ネック領域での選択的な溶解は、オパールの気孔体積を増加するため、B 材料の浸透後の A 材料の抽出のために必要なネックが生成した相互結合を破壊することなく使用することができる。この場合、焼結された SiO₂ オパールの KOH による部分的溶解は、焼結により生成された球体間のネックから得られた相互結合を除去することなく、球体の直径を減少する（これによって材料 B の浸透のために利用可能な気孔体積を増加させる）。

【 0 0 2 2 】

材料 A は、好ましくは少なくとも約 300 °C、更に好ましくは少なくとも約 500 °C、そして最も好ましくは少なくとも 800 °C まで機械的及び熱的に安定である。これらの温度までの機械的及び熱的安定性は、これらの粒子がこれらの温度まで充分に安定であって、これらの粒子に基づいたオパールの構造的な規則性を充分に維持することを意味する。示された温度における機械的及び熱的安定性は、この温度で起こる劣化作用が、規定した温度での更なるガスの放散又は流動

化によって消失することのない安定した産物を残すことを意味する。材料 A の機能が結晶構造の自己組み立てを与えることであり；所望する温度、圧力、及び他の周囲の状態の条件下の材料 B の浸透を可能にし；そして次いで部分的に又は完全に除去可能であるために；これらの機能に従って材料 A の選択を行う。材料 A は、最も好ましくは約 20 nm～約 100 μm に直径を有する単分散の SiO₂ 球体である。然しながら、これらの A 材料は、実質上、上記の安定性の条件を満足するいかなる有機又は無機組成物であることができる。例は、セラミック、塩、金属、各相の炭素、及び高い熱安定性の有機ポリマーである。

【 0023 】

商業的に入手可能な（例えば、Poly Sciences, Inc., 400 Valley Road, Warrington, PA 18976 から）好ましい球体のタイプの例は、ポリ（テトラフルオロエチレン）球体（35 μm）、ポリ（テトラフルオロエチレン-プロピレン）球体（10 μm）、ポリ（塩化ビニル）（300～400 μm）、フェノール樹脂球体（中空、5～127 μm）、グラファイト化炭素粒子（0.027～0.030 μm）、コロイド状金粒子、ガラス球体（3～750 μm の各種の大きさ）、中空ガラス球体（2～20 μm）、及びシリカ微小球体（0.05 μm～0.45 μm）である。これらの商業的に入手可能な球体のあるものは、オパール型の構造体中の直接自己組み立てに対して、直径に関してあまりにも多分散性である。従って、好ましくはオパール格子中の球体の自己組み立てに先立って、大きさを分別する慣用的な方法を使用するべきである（例えば沈降、繰り返し自己組み立て、及び篩い分け）。大きさによって球体を分別するためのこのような方法は、A. J. Gaskin and P. J. Darragh によって米国特許第 3,497,367 号（1970）に記載されており、これは本明細書中に参考文献として援用される。

【 0024 】

また、これらの商業的に入手可能な球体のあるものは、好ましくは使用に先立って更に安定な形に転換される（例えばポリ（塩化ビニル）又はフェノール樹脂球体の熱分解によって炭素球体を製造する）。同様にポリ（塩化ビニル）球体及びポリ（テトラフルオロエチレン）球体は、オパールマトリックスを形成するた

めのその使用に先立って、公知の脱ハロゲン化水素及び脱ハロゲン剤（例えばアルカリ金属）を使用して、炭素球体に転換することができる。更に、これらの球体は、自己組み立て作用を促進する材料、例えばガラス球体に対する有機シランでコートすることができる。所望の範囲の直径を持つ殆んど单分散のポリマー球体を形成し（エアゾール発生器を使用して）、そしてこのようなポリ（フルフリルアルコール）又はポリ（酢酸ビニル）の球体を炭素化して、 $20 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲の直径を有する炭素球体を得るための有用な方法は、K. M. Daer and Y. A. LevenedisによってJournal Applied Polymer Science 45, 2061 (1992) に記載されている。このような方法は、本発明の態様に使用することができる、オパール中に自己組み立てする球体を調製するために有用である。本発明の態様の実施のために有用であるコロイド状の粒子の調製について記載している他の参考文献は、E. Matijevic, Materials Research Bulletin, pp. 18~20 (December 1989)、T. Sugimoto, Materials Research Bulletin, pp. 23~28 (December 1989)、F. Fievet等, Materials Research Bulletin, pp. 29~34 (December 1989)、A. J. I. Ward and S. E. Friberg, Materials Research Bulletin, pp. 41~46 (December 1989)、及びJ. H. Fender and F. C. Meldrum, Advanced Materials 7, 607 (1995) である。

【0025】

本発明の目的のために、球体の用語は、球体と同様に充填される殆んど球体状の粒子を含む（例えば長円又は正二十面体の粒子）。当技術において公知の各種の方法を、本発明の方法に使用される一次オパールテンプレートのA材料の球体の組み立てに使用することができる。最も好ましい方法は、殆んど单分散の球体のコロイド状懸濁液の遅い沈積による。これらの球体は、好ましくは直径が 1.05 の係数以下で異なる。この結晶化は、所望により電界若しくは磁界又はこ

これらの勾配の適用、或いは遠心を使用することによって促進することができる。更に、結晶化作用を促進するために、所望により低粘度流体、例えば超臨界水又は二酸化炭素をコロイド状粒子の懸濁媒体として使用することができる。典型的には $10\text{ }\mu\text{m}$ を超える大きな球体の大きさに対して、このような球体の組み立ては、所望により球体の乾式又は湿式集成体のいずれかを機械的に振動することによって達成することができる。このような方法の例として、テンプレートとして使用される多孔質シリカのオパールは、宝石工業で貴石級の合成オパールを製造するために使用される、刊行された方法によって製造することができる。これらの方法の記載に関しては、本明細書中に参考文献として援用される、J. P. Phillips, J. Mater. Sci. Lett. 8, 1371 (1987); H. Miguez等、Appl. Phys. Lett. 71, 1148 (1997); C. Lopez, L. Miguez, L. Vazquez, F. Messeguer, R. Mayoral, 及びM. Ocana, Superlattices and Microstructures 22, 399 (1997); N. D. Denisikina, D. V. Kalinin, 及びL. K. Kazantseva, Gem Quality Opals, Their Synthesis and Natural Genesis (Nauka, Novosibirsk, 1988) [in Russian]; A. J. Gaskin及びP. J. Darragh, 米国特許第3, 497, 367号 (1970); 並びにE. G. Acker及びM. E. Winyall, 米国特許第4, 049, 781号 (1977) を参照されたい。合成費用が低いために、 SiO_2 球体は、好ましくはA. J. Gaskin及びP. J. Darragh (米国特許第3, 497, 367号 (1970)) 並びにE. G. Acker及びM. E. Winyall (米国特許第4, 049, 781 (1977)) によって記載されているようなケイ酸ナトリウム経路によって形成される。この方法によって製造された球体は、日産化学会社 (Nissan Chemical America Corporation, Houston Branch, 12330 Bay Area Blvd., Pasadena, TX 77507) から商業的に入手可能である。別の方法として、 SiO_2 球体は、ストーパー (Stobe

r) 法 (A . K . V a n H e l d e n , J . W . K a n s e n , 及び A . V r i j , J . C o l l o i d I n t e r f a c e S c i e n c e 8 1 , 3 5 4 (1 9 8 1)) によって製造することができて、これはケイ酸ナトリウム経路で得られるより単分散なシリカが得られる。ケイ酸ナトリウム法は、球体直径において多分散な球体が得られるために、これらは、 A . J . G a s k i n 及び P . J . D a r r a g h (米国特許第 3 , 4 9 7 , 3 6 7 号 (1 9 7 0)) によって記載されているように、沈積／再分散の反復によって大きさによって分級されなければならない。 S i O₂ オパールの成長は、単分散水性コロイドの、周囲条件での沈積 (例えば、メートル級の長さのガラス円筒中で 10 ヶ月間以上) による遅い結晶化、又は J . G a s k i n 及び P . J . D a r r a g h (米国特許第 3 , 4 9 7 , 3 6 7 号 (1 9 7 0)) によって記載されているより早い方法によって都合よく達成することができる。

【 0 0 2 6 】

結晶化後の焼結は、熱アニールによることができて、まず 100 ~ 120 °C で数日間、引き続き高温のアニール (典型的には 750 ~ 800 °C で数時間) を行って、約 1.035 ~ 1.055 の D / d を製造する。機械的強度の測定は、焼結が必要な球体間の界面の発生に充分であることを示した。焼結した 250 nm の直径のオパール球体のセンチメートル級の立方体の多結晶の圧縮における得られた典型的な機械的特性は、24 GPa のモジュール、107 MPa の極限強さ、及び 0.8 % の破損歪みである。過焼結 (気孔の相互結合の閉鎖に導く) が存在しないことは、オパールが S i O₂ 球体と概略同様な屈折率を有する液体に浸漬された場合、最初の白亜状の外観から透明な乳光状の外観への転換を観察することによって確実にことができる。

【 0 0 2 7 】

一次オパールテンプレートの最も好ましい構造は、単分散球体の面心配置である。このような好ましい構造は、通常六方の層充填が、立方の層の積層と混合されている積層欠陥を含有する。一次オパールテンプレートの他の好ましい構造は、単分散球体の六方稠密充填配置、単分散球体の体心立方配置、単分散の直径を有する棒及び球体の混合物を含む結晶構造、及び二つ又はそれ以上のタイプの球

体の結晶配置である。後者の範囲において、N及びMの二つの単分散球体の型を含む立方構造が、更に好ましい（ここでNはより小さい直径の球体であり、そしてMはより大きい直径の球体である）。MN₁及びMN₂型のような構造が最も好ましい。NM₁構造は、大きい球体の周りに正二十面体的に配置された12個の小さい球体からなり、一方MN₂構造は、お互いの上に直接積層した大きい球体の稠密充填層からなり、そして小さい球体は間隙に位置する。球体のこれらの配置の調製の方法は、P. Barrilett等によってJ. Chem. Phys. 93, 1299 (1990) 及びPhys. Rev. Lett. 68, 3801 (1992) に記載されている。これらの方法は、単分散球体の結晶化のために使用される方法と類似である—主たる差は、二つの異なった直径の球体（約0.58の直径比を有する）の混合物の結晶化から得られるこれらの相である。ある種の適用において、立方又は六方アレイ、或いはこれらの混合物が、材料Bの浸透の前又は後に機械的に変形されることが好ましい。このような機械的変型の利益は、未浸透のオパールの気孔体積を減少することができる（そして浸透された又は未浸透のオパールの対照性を減少することができる）。

【0028】

本明細書中で他に明示されない限り、一次オパールテンプレート中の球体の直径の好ましい範囲は、約20nm～100μmである。然しながら、特定の型の材料の適用において、より小さい範囲の球体直径が好ましい。この範囲は、熱電気性又は熱電子性適用に対して約20nm～約10μm、低誘電率層のような適用に対して約20nm～0.1μm、そして可視光、赤外光及び紫外光波長に対する好ましい着色剤に対して約50nm～1μmである。

【0029】

上記の材料（B、C等）の選択は、適用における必要性による。例えば、これらの材料は、光学材料（例えばダイヤモンド）、超伝導体、レドックス材料（例えば伝導性有機ポリマー）、圧電体、金属、半導体、熱電気材料、電気歪性材料、磁気抵抗材料、及び強磁性材料を含むことができる。これらの組成物の選択についての更に特定的な指針は、本発明の態様によって製造される構造体を必要とする適用について検討した後で、以下で提供される。微小構造を自己組み立てす

る材料、例えばブロック共重合体及び液晶組成物は、更に好ましい—これらの材料が、オパール又はオパール複製中で有用な構造を形成することができるためである。適当なブロック共重合体の組成物の例は、S. Forster 及び M. Antonietti によって Advanced Materials 10, 1 95 (1998) 中に提供されている。特に好ましい例は、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ(メチルアクリラート)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(ジメチルシロキサン)、又はポリエチレンオキシドのいずれかの結合を含むジブロック及びトリブロックポリマーである。

【 0030 】

それぞれのテンプレート化方法は、表面テンプレート化法（オパールの内部表面の層のみをコートすることによる）又は体積テンプレート化法（オパールの気孔体積を完全に充填することによる）のいずれかであることができる。溶融物又は溶液浸透、化学蒸着(CVD)（プラズマ促進CVDのようなその変形を含む）、ガス相凝縮、電気化学的沈積、及び浸透流体の反応のような各種の方法を、浸透を得るために使用することができる。電気化学的浸透において、電気化学的電極を電気的に絶縁されたオパールの一端に結合し、そして電解質が反対側から浸透することを可能にして、電気的に堆積した材料を、オパールの電極をコートされた側から反対側へ成長させることが好ましい。これらの方法の例として、多孔質のオパールの気孔体積中の伝導性ポリマーの堆積は、好ましくは対応するモノマー及び適当な酸化剤の溶液からの重合、電気化学的重合、蒸気相浸透（解重合及び再重合を含む）、溶融相浸透、又は伝導性ポリマーの溶液からの堆積による。

【 0031 】

体積テンプレート化の最も好ましい方法において、浸透される材料は、溶融され、そして次いでオパール中に毛管作用で入れるか、又は圧力をかけてオパール中に押し込むかのいずれかである。体積テンプレート化の最も好ましい他の方法において、浸透は、CDV 又はガス相凝縮のいずれかによる。電気化学的方法、インシチュー反応法、及び化学蒸着による固体の体積的な浸透は、内部経路の完全な充填が確実にできる前に外部経路が閉塞されない、特別な場合においてのみ

好ましいか又は最も好ましい。これは、浸透した化学薬品が（a）殆んど同量の所望する固体が形成されるまで反応するか、又は（b）この反応が浸透する流体の浴中の浸透された試料の内部から外部へ進行するかのいずれかの場合である。これは更に温度又は化学的勾配が、内部気孔空間から外部気孔空間へ、連続的なそして本質的に完全な反応を選択的に起こす場合でもありえる。同様に、電気化学的反応によるオパール板（又は反転オパール板）の均一な充填は、オパール、又は板の一端が伝導体の電極によって完全に接続されている絶縁性材料から製造される、反転オパール試料の選択によって最も効果的に達成される。このような適当な材料の例は、絶縁性の無機ガラス、セラミック、及びポリマーである。

【 0 0 3 2 】

表面テンプレート化の二つの最も好ましい方法において、表面テンプレート化は、浸透した液体の反応（例えばポリアニリンの重合）又は浸透した液体からの堆積（例えば浸透したポリマー溶液からの溶剤の蒸発による）のいずれかによる。最初の表面テンプレート化法が、反応時間を増加させた場合に体積テンプレート化となることができ、そして表面テンプレート化から体積テンプレート化へのこの移行が、反応時間を短く保つことによって阻止することができるために、CVD 及びガス相凝縮は、表面テンプレート化のための、他の最も好ましい方法である。これらの表面テンプレート化法は、好ましくは表面での増加された反応を避けることによって可能な限り均一に達成される（これは、オパールの細孔体積を閉塞させる）。例えば、CVD 堆積（又は他の化学反応）が二つのガス種（又は液相種）の反応である場合、このような細孔体積の閉塞は平らなオパール板に対して、二つのガス種を板の相対する側から導入することによって達成することができる。

【 0 0 3 3 】

本発明の他のテンプレート化法は、パッチテンプレート化及び粒子付加と呼ばれる。パッチテンプレート化は、気孔構造の表面が浸透した材料の部分的表面コーティングで覆われるテンプレート化法のタイプである（従ってコートされない領域が存在する）。必要とする適用にもよるが、このパッチコーティングは、パーコレートされるか（パーコレートパッチと呼ばれる）又はパーコレートされな

い（非パーコレート化パッチと呼ばれる）かのいずれかである。パッチコーティングは、最も好ましくは金属塩からの金属の堆積のような溶液からの不均一反応によって達成される（AuCl₄ の溶液からの銀の堆積のような）。反応時間の調節は、非パーコレート化パッチコーティングが更なる反応によってパーコレートになることができるために、パッチコーティングがパーコレートしているか否かを制御することができる。粒子テンプレート化は、最も好ましくは粒子のオパールへの浸透（又は前記オパール中のこのような粒子のインシチュー形成）のいずれかから得られる。粒子浸透オパール中の粒子は、好ましくはいっしょに凝集して、機械的に強靭な構造を形成し、それによって母体マトリックスの抽出工程中に、これらの粒子が解凝集しないように確実にする。例えば、この凝集は、浸透後の焼結によって達成することができる。浸透される粒子は、好ましくは浸透されたオパール中の気孔空間の間の最小の相互接続の直径の 1/5 より小さい。超音波分散は、コロイド状分散物からの粒子の浸透を得るために都合よく使用することができる。別 の方法として、又は超音波補助浸透に関して、粒子の浸透は、粒子を含む流体をオパールの板を通過させることによって達成することができる。

【 0034 】

面心立方オパール構造中の気孔空間は、焼結オパールに対して約 19 ~ 約 25 % であることが、本発明の態様に対して最も好ましい。これは完全に体積テンプレート化されたオパールの気孔空間は、約 25 % 以下であることを意味する。他方、表面テンプレート化によって得られた反転オパールは、更に高い気孔体積を有することができる。約 75 % ~ 殆んど約 100 % の気孔空間を、本発明の方法を使用して都合よく得ることができる。

【 0035 】

本発明の 3 次元周期性構造体は：階層的結晶及び非階層的結晶の二つの範疇に分けることができる。例えば、ダイヤモンド反転オパールは、原子スケールの立方ダイヤモンド構造が、光学波長の立方格子構造とは無関係であるため、階層的結晶である。他方、本発明の方法を使用して、非階層的なグラファイトの形（慣用的な結晶相のように）を作ることができ—これが局部的な方向性及び結晶学的

な位置がオパール誘導周期性（これはグラファイトの層間分離より千倍も長い）に依存する、支配的にグラファイト板からなるためである。

【 0 0 3 6 】

浸透する流体（浸透する溶融体又は液体のような）の表面エネルギー及び気孔空間の相互結合の寸法にもよるが、時にはオパール又は反転オパール構造物中に浸透することに対して圧力を加える必要がある。SiO₂ オパール中の金属の浸透には、高圧が必要であり、これは液体金属相のためにオパール内部表面に有意な湿り気が存在しないためである。浸透に必要な最低の外部圧力（P_{ext}）は、等式：

【 0 0 3 7 】

【 数式 1 】

$$P_{ext} = (2\sigma, \cos\Theta) / r_s \quad (1)$$

【 0 0 3 8 】

を使用して計算することができる。式中 r_s は毛管半径であり、 σ は金属相の表面張力であり、そして Θ は二つの表面の接触角である（湿りけのない場合 $\cos\Theta = 1$ ）。従って、最も近い八面体及び四面体の気孔（図 2 に略図を示す）間の相互結合の最小半径が小さければ、浸透のために加えなければならない圧力 P_{ext} は高い。毛管半径は、球体直径及び焼結の程度による。八面体及び四面体の気孔間の経路の最小半径は等式：

【 0 0 3 9 】

【 数式 2 】

$$r_{min} = (3)^{-1/2} d - (D/2) \quad (2)$$

【 0 0 4 0 】

を使用して計算することができる。ここで d は、シリカ球体間の有効距離であり、そして D は、その初期直徑である。四面体及び八面体の気孔の相互の完全な分離は、 $D/d = 1.155$ の臨界値に達した時に起こる。この場合、オパールマトリックス中への溶融浸透は不可能である。典型的な値 $D/d = 1.055, 2.20 \text{ nm}$ の球体直徑、及びビスマスの表面張力を使用して、溶融ビスマスの浸透に必要な最低の圧力（等式 1 及び 2 を使用して計算）は、約 0.7 k バールである。

る。S i O₂ オパールの大きい試料 ($6 \times 6 \times 6 \text{ mm}^3$) 中へのビスマスの浸透を、妥当な短時間で得るために使用される圧力は、更に高い (300 ~ 350 °C で 1 ~ 2 時間で 8 ~ 10 k バール)。

【 0 0 4 1 】

再溶融及び再固化（周囲圧又は低圧で）が、高圧（このような亀裂が存在しない場合）で溶融浸透された材料中の 10 nm 以下の寸法の亀裂の周期性アレイを設計するための方法を与えることが発見（走査電子顕微鏡の観察、示差走査熱量計の測定、及び伝導性の劇的な変化の観察によって）された。浸透した材料中にナノスケールの間隙を開く本発明の態様の実施において、浸透する材料が、閉じ込める母体格子より低い融点、及び溶融における正の体積膨張の両方を有することが好ましい。更に、最初の溶融相浸透（及び再固化）が、その後の溶融及び再固化の工程より更に高い圧力で行われることが好ましい。更に好ましくは、この浸透圧力は、少なくとも約 0.1 k バールである。最後に、浸透した材料が、固化（低圧で）する前に溶融状態に保持される時間は、この時間が長すぎる場合、浸透した材料の本質的に完全な脱浸透が起こりえる（ある場合には）ために、都合よい限り単時間に保たれることが好ましい。浸透した材料は、好ましくは再溶融後約 10 分間以下溶融状態に保持される。低圧の溶融及び再固化中にオパールから容易に脱浸透する物質に対して、大量の脱浸透を防ぐために、所望によりこの工程で圧力をかけることができる（これは好ましくは最初の浸透で使用した圧力より更に低い）。観察された効果の本質は、浸透した材料の正の体積膨張係数であり、これが低圧溶融工程中の約数パーセントの浸透した材料の押し出しとなることが信じられている。再結晶化において、オパールの気孔空間を充填するために充分な体積の浸透物質がない（最初に浸透した材料の数パーセントが押し出されたため）。結果として、再結晶化した浸透した構造中に気孔が開き（一次オパールテンプレート中の本来の球体当たり 6 個の気孔）、浸透した材料及びオパール構造の球体間の好ましくない界面エネルギーを最小化する。これは、オパールの構造（これは、200 nm 直径の球体に基づいて、約 10^{14} 球体 / cm^3 を含有する）に対して、非常に小さい間隙の周期性アレイ（10 nm より小さい直径まで）が非常に高い密度（約 6×10^{14} 間隙 / cm^3 ）で作られたことを意味

する。以下に記載されるであろうように、ナノスケールの間隙を設計するこのような能力は、熱電子性材料のようなデバイスへの適用において非常に重要である。このナノ間隙の加工の方法は、Sn、Pb、及びTeで浸透されたSiO₂オパールのような各種の材料に対して有用である。このような加工が起こっている証拠は、示差操作熱量分析、DSC（これは本来のオパール格子の八面体及び四面体気孔部位が、溶融及びその後の再固化後、占有されたままであることを示す）、低圧溶融中のオパールからの制限された量の材料の押し出しの肉眼による観察、及びこの浸透した金属の溶融及び再固化工程の結果としての、金属性の伝導性から非常に低い室温の伝導性への転移の発生（オパール中の金属がもはやパーコレートされていないことを示す）によって提供される。

【 0042 】

化学反応、溶融相脱浸透、溶液抽出、超臨界流体抽出、及び電気化学的溶解は、本発明の抽出方法の最も好ましい方法である。どの方法を使用するかは、当然抽出される材料の特質及びそのような抽出方法によって影響されるべきでない材料に依存する。最も適した抽出方法の選択は、当該材料の既知の特徴を使用することによって、又はオパール誘導構造体の成分が特定の化学薬品によって除去される速度を測定する実験によって都合よく決定される。例えば、SiO₂オパールのSiO₂球体は、酸（例えば水性HF）又は塩基（例えばアルコール性、水性又は非水性の水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム）のいずれかを使用して抽出（又は所望する場合、部分的に抽出）することができる。このような抽出は、周囲又はそれより低い温度のいずれか、或いは抽出を補助するために高温であることができる。このような抽出方法は、複合3次元周期性構造体の製造の各種の工程で達成することができる。例えば、水性KOHによる抽出は、本来のオパールの構造を、新規で有用な方法で改変するために使用することができる事が見出されている。塩基への制限された暴露は、焼結されたSiO₂オパールの相互結合領域から除去された球体領域を選択的にエッチングする—増加された気孔体積及び隣接する球体間のダンベル状の相互結合を持つテンプレート構造を得る。このような球体間に棒状の支柱を持つ構造は、光子的バンドギャップの結晶を製造する目的のために探求されてきたが、不成功であった。最も好ましくは、材料

A の除去は、酸、塩基のいずれか或いは 200°C を下回る温度での溶解性又は反応性の化学薬品での処理による。他のやや好ましい方法、例えば昇華によるガス相除去、熱崩壊、及びプラズマ反応もまた抽出方法（又は部分的抽出方法）の代わりに使用することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明の表面テンプレート化反転オパールは、以下に更に詳細に記述するよう別個にパーコレートされて、連続した構造体を形成する、潜在的な多くの成分を含む複雑な構造体の製造に特に有用である。これらの方法は、別個に充填され、そして別個に電気的にアドレスすることができる、二つの別個にパーコレートされた気孔体積の存在を利用することができる。これらの気孔体積は、（1）一次オパールテンプレートの A 球体の抽出によって残された空間 (S_1 と呼ばれる) 及び (2) この体積及び材料 B の両者の外部の空間 (S_2 と呼ばれ、これは一次オパールテンプレートの本来の気孔体積の充填されなかつた部分である) に対応する。例えば、ここに記載されるものは、表面テンプレート化反転オパールを使用した、レドックスディスプレー、スーパーコンデンサー、又は電池を製造する方法である。本発明の方法を使用して、まずソリッドステート電解質（これはイオン的に伝導体でありそして電気的に絶縁体である）である材料 B から、表面テンプレート化反転の板を製造する。この板の相対する側を、左及び右側と呼ぶ。この反転オパールに充填される、電気的及びイオン的に伝導性なレドックス材料（例えば伝導性ポリマー）を、 C_1 及び C_2 と呼ぶ。以下の方法の基本的な特性は、この仮定にはよらないが、簡単にするために C_1 及び C_2 は、 S_2 より S_1 に早く浸透する（例えば、流体相から）ことを仮定する。従って工程は以下の通りである：

【 0 0 4 4 】

(a) C_1 を板の左側から浸透させ、これによって最初に S_1 及び S_2 気孔空間の両者を充填し、そして次いで（拡散表面から更なる距離のために） S_1 気孔空間のみを充填する。 S_1 気孔空間の浸透は、この浸透が板の右手側に達する直前に停止される。

(b) 板の左側は、 S_1 気孔空間のみが充填された点から離れた点までエッジ

グされる。

(c) 浸透した C₁ 材料の末端（板の左手表面上の）は、絶縁体として永久に転換されるように反応する。

(d) C₂ を板の左側から浸透させ、S₁ を通って全気孔空間を通して浸透を進行させる（S₁ 気孔空間の左手末端は既に充填されているために、この浸透工程は S₁ 気孔空間には影響しない）。C₂ 材料に板の左手側をコートさせ、これによって全ての C₁ 材料に接続された容易に接触できる電極表面を与える。

(e) 浸透した C₂ 材料の末端（板の右手表面上の）は、絶縁体として永久的に転換されるように反応する。

(f) C₁ を板の右側から浸透させ、S₂ を通って全気孔空間を通して浸透を進行させる（S₂ 気孔空間の左手末端は既に充填されているために、この浸透工程は S₂ 気孔空間には影響しない）。C₁ 材料で板の右手側をコートさせ、これによって全ての C₂ 材料に接続された容易に接触できる電極表面を与える。

【 0 0 4 5 】

この教示から多くの変形に関する明らかなこの方法の結果は、レドックスディスプレー材料、スーパーコンデンサ、またはバッテリーが形成できるということである。元のオパール誘導構造体が 250 nm 球体をベースとし、且つ電解質コーティングが 40 Å 厚さであった場合、電極間表面積が非常に広く且つ電極間がナノスケールで離れているため、そのようなレドックスデバイスは超高速レドックス応答を与える約 $10^{14} / \text{cm}^2$ の並列レドックスデバイスを含んでなるだろう。以下の実施例では、これらのナノスケール寸法をもつ表面テンプレート化反転オパール (surface-templated inverse opal) の製造方法について実験的に示す。この方法及び他の関連方法により製造される好ましい材料は、これらの組成物の間の界面が球体アレイの表面の複製であり、その球体直径が約 20 nm ~ 約 100 μm である、少なくとも 3 種類の空間的に別個の組成物を含む 3 次元周期性材料として記載することができる。

【 0 0 4 6 】

本発明の方法を使用して、格子パラメータを持つ巨大な炭素の新規且つ有用な形を合成することができ、それによってプラック回折が光学波長で発生し、乳白

光の外観が得られる（実施例 5～8 及び 10）。このように大きく長い周期性（と、これらの周期スケールでの大きな屈折率変動と）をもつ材料は、光子結晶 (photonic crystal) と呼ばれる。通常のダイヤモンドや黒炭のトポロジー及び寸法スケールからフラー・レン類のトポロジー及び寸法スケールへのシフトのように、光学波長へさらに拡張することによって、金属光子バンドギャップなどの新しい特性を提供することができる。炭素光子結晶の形成では、炭素または炭素前駆体が多孔質シリカ・オパール結晶に浸透されるテンプレート化段階を使用する。この浸透前にシリカ結晶を焼結し、最も近い球体との間に伸張した界面をつくる。この境界 δ （図 8 及び 9 に示す）によって、 SiO_2 の抽出（たとえば、水性 HF または水性若しくはアルコール性 KOH を使用する）である最終方法が可能になる。得られた生成物は炭素反転オパール（主なオパールテンプレートの気孔空間が唯一の占有空間であるため）と呼ばれる、炭素光子結晶である。今まで、何人も可視光波長のスケールで 3 次元周期性である炭素相も絶縁体非含有金属 (insulator-free metal) も製造することができなかった。

【 0047 】

(CVD、プラズマ促進 CVD による、または前駆体の浸透による) オパール内部の炭素浸透によって、多孔質シリカオパールの気孔率を殆どまたは完全に充填することができ、これによって（シリカ抽出後）体積的反転オパール (volumetric inverse opal) または表面反転オパールのいずれかが得られる。本実施例では、これらの方法のそれぞれの用途について示す。さらに、炭素相の形成に使用し得る好適な前駆体、温度及び時間について記載する膨大な量の文献がある。CVD またはプラズマ促進 CVD 用に好適な組成物の典型例としては、ベンゼン及びアントラセンなどの芳香族類並びにメタン及びエタンなどのアルカン類がある。所望の炭素製品がグラファイト炭素であるかアモルファス炭素であるかに依存して、浸透、続く熱分解用に種々の前駆体を使用することができる。たとえば、フルフリルアルコールは反応して容易にはグラファイト化しない樹脂を形成する。他方、ポリ(フェニレン)などの芳香族組成物は容易にグラファイト化する。炭素相の体積的反転オパールと表面反転オパールのいずれも、オパール内の気孔空間の複製である、（立方単位格子内に 8 つの四面体と 4 つの八面体とをもつ）相互連結

した四面体形と八面体形とのモチーフのアセンブリを与える。これらのモチーフは理想の体積測定反転オパールに関して中実であるので、炭素相は 1 つの迷路を含む。他方、これらのモチーフは表面反転オパールに関しては中空であるので、2 つの別個の 3 次元迷路があることができる（上記の如く、 S_1 と呼ばれる八面体モチーフ及び四面体モチーフに対して 1 つは内部のものと、 S_2 と呼ばれるもう 1 つの外部のもの）。

【 0048 】

ガラス状炭素反転オパールの製造では、オパールに炭素前駆体を浸透させること（及び続いてこの前駆体を重合し、炭素化すること）を含む、本発明のもう 1 つの態様を使用する。これは、ミリメートル厚のシリカオパールプレートに有機樹脂（たとえば、フェノールまたはフルフリルアルコールベースの樹脂）を浸透させて、この樹脂を低温で熱硬化させ、樹脂から浸透させたオパールを切出し、酸素プラズマエッティングによって表面の残存フェノール樹脂を除去し、水性 HF を使用して樹脂を浸透させたオパールから SiO_2 を溶解し、次いで約 1000°C 以下またはそれ以上に漸次上昇する温度で、得られた樹脂反転オパールを熱分解することによって実施することができる（実施例 6）。破碎面の走査電子顕微鏡写真は、フェノール及びガラス状炭素反転オパールの両方の体積内にくまなく非常に周期的な構造体があることを示している。この気孔構造体は球体の気孔の面心立方配置を含み、これは直径が数百オングストロームもの小さい内部連絡を通して 12 個の隣接する球状の気孔をそれぞれ内部連絡している。大きな気孔体積を持つ光子結晶に関して予測されたように、フェノール性及びガラス状炭素反転体は非常に乳白色である。この乳白光は SiO_2 オパール（300nm 球体をベースとする）における主に赤からフェノール性反転オパール中の主に緑へ、そして最終的に炭素反転オパール中の濃青 / 紫にシフトする（フェノール性反転オパールの熱分解時に単位格子寸法中で 20% 以上の収縮を一部示す）。 SiO_2 球体の抽出前に熱分解が起きる場合、図 3 に示されているように（熱分解に伴う体積変化により）ガラス状炭素反転オパールの周期的な壁構造は多孔質になる。

【 0049 】

本発明のもう 1 つの態様では、化学蒸着（CVD）による炭素浸透を実施して

グラファイト反転オパールを製造する。多孔質 SiO_2 オパールのミリメートル厚さ、約 $1 \sim 2 \text{ cm} \times 2 \sim 4 \text{ cm}$ のスラブへの炭素の浸透は、供給ガスとしてプロピレンと N_2 の1:3モル比(800°C 、1気圧6時間)を使用して実施し、これは実施例10に詳細に記載されている。この方法の後、水性HFを使用してシリカを除去する。このCVD-製造炭素反転オパールは乳白色で、非常に周期性で、(図6に示されているように)10nmスケールに至るまで秩序構造的であった。X-線回折測定により、フェノール誘導炭素反転オパールはガラス状炭素であり、回折及び C^{13} マジックアングルスピニングスペクトル法からCVD-製造反転オパールはグラファイト型であることが判明した。CVD方法及びフェノール方法のいずれによっても、非常に導電性で、約 10S/cm の四点プローブ伝導率を与える炭素反転オパールが得られた。

【 0 0 5 0 】

本発明のもう1つの態様(実施例13に記載)では、プラズマ促進CVDを使用してダイヤモンド反転オパール(図7に示す)並びに非階層型である炭素光子結晶のもう1つのタイプを製造した。ミリメートル厚さのオパールプレートに、超音波浴のアセトン中の5nmのダイヤモンド砂の懸濁液の15分間の超音波処理を使用して(ダイヤモンド成長用の核として機能する)5nmのダイヤモンド粒子を植え付けた。続いて、マイクロ波励起により標準的な反応器中で作った水素/メタンプラズマからオパールプレート内に炭素を堆積させた。(水性HFを使用して)炭素浸透オパールから SiO_2 球体を抽出すると、元のオパールプレートの外部表面への近接性に依存してその構造が変化する材料が得られた。プラズマに最も近かったオパールの外部表面には、(典型的なダイヤモンド結晶モルフォロジーをもつミクロンサイズの晶子を含む)約 $60\mu\text{m}$ 厚さの立方ダイヤモンドの層がある。この表面に最も近い炭素反転オパールは、(マイクロラマンスペクトル法で 1332cm^{-1} の強い線と電子回折パターンにより識別される)通常の立方ダイヤモンドで多孔質オパールを本質的に完全に充填することから生じる $30\mu\text{m}$ 厚さの層である。ダイヤモンドコーティング方法では接着性が低いことが一般的に問題となっているが、外部ダイヤモンド層はダイヤモンド反転オパールにぴったりと結合している。走査電子顕微鏡写真から、出発物質のオパールの内部結合した八面体及び

四面体の気孔の格子は、ダイヤモンド反転オパール構造体中で複製されていることが判明した（図7を参照されたい）。ダイヤモンド反転オパール直下の300～500 μm 厚さの層は、グラファイト炭素からなる体積的反転オパール（または濃密に充填された表面反転オパール）であり、これはSiO₂抽出時にダイヤモンド反転オパール層から分離しやすい。上記方法（及び実施例13）により堆積させた炭素中の最も内部の層は、本出願人が立方グラファイト相と呼ぶ（図10に示されている）新規種類の炭素相から構成されている。本出願人が既に記載してきた炭素光子結晶とは対照的に、グラファイトシートの原子配置は可視光波長に存在する立方体構造により決定される。従って、この名前は立方グラファイトである。 sp^2 炭素のシートをもつ三重周期性の最小表面のタイル面上を元々ベースとしたシュワルツァイト(schwarzite)と呼ばれる提案された炭素相のように[A. L. Mackay 及び H. Terrones, Nature 352巻, 762頁(1991年) 参照]、立方グラファイト相はオパールの内部表面のタイル面から生じる。しかし、提案されたシュワルツァイトとは異なり、立方グラファイト相は（同心のグラファイトシェルからなる炭素粒子である）炭素のタマネギ(carbon onion)構造体を連想させる－互いに覆われたグラファイトシートを含む。そのような層の数は堆積条件に依存し、通常、（表面反転オパールの200 μm 厚さのシート内の）浸透表面から離れるに連れて、一般的に減少する。しかし、40 Å 層の厚さは最も内側の構造体に典型的なので、これについて議論することとする。元のオパールの気孔構造は炭素相で詳細に複製される－このことはこれらの40 Å のスタックがSiO₂球体が溶解する際に発生したストレスを免れるのに十分に強いことを示している（図10及び実施例13を参照されたい）。立方黒炭からの電子回折パターンは、通常のグラファイトの回折間隔：(002) に関しては3.43 Å、(100) に関しては2.10 Å、(004) に関しては1.72 Å 及び(110) に関しては1.23 Å に近い回折間隔を与える。構造がネスト化型であると予想されたので、(hk0) や(001) 以外の反射がないことは、炭素層が側面レジストリーにないことを示している。中空の球体の間の共有結合は、これと本出願人の他の炭素反転オパールの破壊メカニズム－破壊は球体間のネックにわたるよりも球体中心にわたって起こる－により表される。これは宝石の品質の天然オパールの通常の破壊メカニズムと似ている（が、焼結多孔質オパ

ールの破壊メカニズムとは正反対である)。

【 0 0 5 1 】

立方グラファイト相の理想モデルでは、それぞれのグラファイトシートは格子全体にくまなく伸張し、溶解した SiO_2 球体によって残った気孔表面に対してどこに於いても平行である。構造上の欠陥はこの単純化した表現を変形するが、この気孔表面に平行なグラファイトシートのアレイ配列は透過電子顕微鏡写真から明らかである。隣接する球体へのチャネルを(通常)無視すると、炭素相で sp^2 炭素で覆った球体は、巨大なフラー・レン球体のネスト化配置に似ている。60nm 直径の球体間チャネルをもつ 250nm の球体中のネスト化スタックのそれぞれの層は、約 600 万個の炭素を含む。従って、単位格子(元のオパールと同じ Fm-3m 空間群と格子パラメータをもつ)は、ネスト化 40Å 厚さのスタックに約 3 億個の炭素を含む。そのように多くの炭素を含む(原子の位置が格子周期性と強く相關している)結晶構造体を作るのに公知の方法は使用できない。

【 0 0 5 2 】

これらの 3 次元周期性材料の用途は、この周期性に基づく。用途の 1 つでは、可視領域、赤外領域または紫外線領域である 3 次元構造体周期性を利用して、光学スイッチ、ディスプレーデバイス、及び方向指示灯光源を製造する。それぞれの場合において、利用される周期性依存特性は、電磁放射線のプラグ回折である。オパール誘導構造体の単位格子パラメーターが変動して、この光の回折角度が変化することによって、(特定の周波数の)光の伝播方向でこのように制御する。単位格子パラメータは、材料の寸法変動を引き起こす種々の公知の方法のいずれによつても都合良く変動させることができる。たとえば、電気歪性または圧電気材料用の電界の適用; 通常の材料または形状記憶材料のいずれかでの温度または圧力の変動; 膨潤させる溶媒への暴露; ゲルポリマーの寸法の電気誘導変化; 反応性マトリックス材料の熱誘導、化学誘導または光誘導反応; 及びレドックス材料(炭素または導電性ポリマーなど)の電気化学的誘導寸法変化がある。操作条件及び材料の選択に依存して、これらの変化は可逆的または不可逆的であり、屈折率変動の作用を含むことができる。低い屈折率相が高い屈折率相よりもずっと多くの体積分率を占めていると、粒子アレイの回折効率が強まるので、本発

明の方法により合成された反転オパールはそのような光学スイッチ用途に関しては理想的である。球体粒子の最密アレイ(多孔質 SiO_2 オパール中のように)に関しては、最大体積(約76%)が粒子により占められ—気孔空間が空気で充填されている場合には回折効率は最適化されない。しかし、本発明の方法により製造した反転オパールでは、浸透材料は気孔空間を充填し、球体粒子(たとえば、 SiO_2)は抽出されて空気の球体が残つ)た。従って、低い屈折率相(即ち、空気相)が大部分の相であり、これは回折効率を最大化する状況である。

【 0 0 5 3 】

電気—光学ディスプレー及びスイッチに関する本発明の3次元周期性構造体には重要な用途がある。たとえば、本発明の一態様では、反転オパールの平坦なプレートは、電気歪性であり乳白色であるエラストマー材料から製造することができる。実施例9では、ポリスチレン反転オパール内部でのシリコーンエラストマーの反応、続くポリスチレンの溶解により、そのようなエラストマー材料の直接オパール(*direct opal*)の製造が示されている。また、エラストマーポリマーは溶融物または溶液のいずれかからオパール(たとえば、 SiO_2 オパール)内に浸透され(またはオパールと反応的に形成され)、次いで、元のオパールテンプレートが(SiO_2 オパールの場合には水性HFに暴露することにより)取り除かれ得る。透明な非制限的電極を平坦なプレートの反対側に付け、電圧を適用すると、材料は縮んで、全体のエネルギーは最小化するだろう。反転オパールのプラグ回折がシフトするので、この電気誘導収縮によって色が変化する。この色の変化は、種々のタイプのディスプレーに使用し得る新規タイプのエレクトロクロミズム(*electrochromism*)である。種々の方法を使用して本発明の態様の性能を向上させることができる。たとえば、エラストマー反転オパールを流体で充填(して絶縁破壊強度を増強)させることができ、このオパールは一枚の結晶シートとして切断(して、特定の視角に関して得られる色の変化を均一に)することができる。この新しいエレクトロクロミズム効果はディスプレー用の慣用の技術と組み合わせて、種々のピクセルからの種々の色及び視角依存性着色を提供することができる。

【 0 0 5 4 】

本発明の方法により製造した材料は、ポリマー製品用の着色剤として特に有用である。1つだけ例外として、これらの新規着色剤は、プラスチックと慣用の着色剤を混ぜるために使用される同様の公知方法により慣用のプラスチックと混ぜることができる。この例外は、（プラスチックをひどく変形させることにより）小さな粒径及び／または格子周期性が破壊して着色に悪影響を与える程混合方法が激しくてはならないということである。この理由に関しては、（粒子が単結晶である場合、その結晶サイズに依存して）全体の粒径が少なくとも一次元で少なくとも $30\mu\text{m}$ を超えないのが好ましい。通常の着色剤とは対照的に、これらの着色剤は電子の吸収というよりも回折作用によって色を与える。従って、これらの着色剤は、慣用の着色剤を薄くさせる光分解及び化学劣化作用に対して非常に安定である。ポリマー用のこれらの着色剤は、マトリックスポリマーの加工に使用する加工温度を超え、且つマトリックスポリマーの実質的な劣化が起きる温度よりも低い融点または流動点をもつのが好ましい。その好ましい理由は、オパール誘導着色剤とマトリックスポリマーとのそのような組合せは、ポリマーを着色するのに環境的に優しい方法の基礎を提供するからである。（着色剤が溶融も流動もしないため）着色剤が安定な温度でポリマーを溶融加工する。その後、ポリマーの再生利用時には、着色剤が溶融したり流れたりする加工温度を使用して着色作用の元の発生源である周期性を破壊することによって無色材料として再生利用できるのである。

【 0 0 5 5 】

本発明の態様により製造した（ポリウレタン及びシリコーンゴムなどの）エラストマー材料は、伸張時に色が変化することが知見された。格子パラメーター及び屈折率での機械的に誘導された変化によって生じた光の特定波長のプラッグ回折角度の変化によって、この効果が発生する。この独特のピエゾクロミズム(piezochromism)は、通常のゴムに魅力的な審美性を提供するため実際的にも重要である。このピエゾクロミズムを使用して、ゴム格子の弾性歪によって生じた光学距離の変動または色彩変化のいずれかによって操作する、簡単な応力または歪みセンサを提供することができる。慣用の圧電気性または電気歪性材料は光学スイッチで色を変化させたり光ビームを偏向させたりするのに使用することができる

ので、このピエゾクロミズムは光学スイッチ及び光学ディスプレイのいずれにも有用である。電気機械的駆動用に好ましい圧電気性材料及び電気歪性材料は、適用した電圧に応答して寸法が少なくとも 1% 変動するようなものである。そのような好ましい材料の例としては、当業界で公知のエラストマーゴム及び単結晶強誘電体がある。この寸法変化は、(たとえば、インチワーム、シンバル及びバイモルフ配置のように当業界で公知の種々のカンチレバーベースの方法を使用することにより) 機械的方法によって場合により増幅することができる。(オパール誘導構造体の電気機械的駆動用に使用する) 圧電気性または電気歪性材料は電界に応答して少なくとも 5% の変化を提供するのがより好ましい。そのような寸法変化を与える特に好ましい組成物は、エラストマーゴムである。

【 0 0 5 6 】

本発明の態様の反転オパールに浸透させる材料の屈折率を変化させることによって、反転オパールの色彩が大きく変動する。これらの材料の角度依存性色彩は、プラグ回折角度における変化に反映する。浸透材料の屈折率(または反転オパールの屈折率)における着色依存性によって、(格子パラメータを変動させる上記のメカニズムと相補的な) 光学スイッチまたは色彩ディスプレー素子の操作に関し第2のメカニズムが提供される。これは、本出願人が[ポリスチレンとポリ(メチルメタクリレート)から製造した] 非吸収性反転オパールに関して得た色彩効果と、(フェノール性樹脂と炭素から製造した) 吸收性反転オパールに関して得た色彩効果とを比較した実施例に示されている。スイッチ可能なディスプレー素子の目的に関しては、本出願人はスイッチ可能な吸收度を持つ吸收性材料を配合するとうまく利用できることを示した。通常の直接オパールに浸透させた材料の屈折率の変動がクロミズムを提供することは長い間公知であったが、そのようなクロミズムの程度はこれらの材料の小さな充填因子(約26体積パーセント)によって影響を受ける。対照的に、本発明の方法は、表面テンプレート化反転オパールに関して約75% ~ 約100%の気孔率(void volume)を与えることによって充填することができる。実施例13の立方グラファイト相に関しては殆ど100%の気孔分率であり; 実施例1のフェノール性反転オパール、実施例3、6及び7の炭素反転オパール、実施例4のポリスチレン反転オパール、実

施例 5 のポリ(メチルメタクリレート)反転オパール、実施例 6 のエボキシ反転オパール、並びに実施例 17 の金属反転オパールに関しては約 74% であり；実施例 9 のエラストマー性直接オパールに関しては約 25% の気孔分率であった。本出願人の反転オパールに関しては相対的に高い到達可能な浸透体積によって、浸透材料の屈折率での所定の変動に関して色彩変動を大きく増強することができる。適用形態に依存して、この屈折率は、(放射線センサに関しては) 放射線、(圧力センサに関しては) 圧力、(電気光学スイッチまたはエレクトロクロミックディスプレー素子に関しては) 適用した電界、または(ガス濃度または磁界に関しては) 重要な他の変数によって変動する。

【 0 0 5 7 】

非常に広い表面積をもつ構造体を本発明の方法により製造することができ、これによって、他の用途ーたとえば、バッテリー及びスーパーコンデンサの電極、触媒担体、ガスセンサ並びに、メタン及び水素などのガス用貯蔵材料も可能になる。重量法または体積的表面積のどちらかは格子反復長さ(及び球体直径)に対して反比例するので、(オパールが中実球体からできている場合には) 非常に小さな球形を使用するまで初期オパールの表面積は広くない。たとえば、280nm、230nm 及び 190nm 直径ベースのオパールは、それぞれ水銀ポロシメトリー測定から、13.9、18.5 及び 25.8m²/グラムの表面積を与える。この表面積は、直接オパール構造体から反転オパール構造体に移行することによって、または反転オパールの材料を活性化してさらに表面積を広くすることによって大きく増加させることができる。活性化しなくとも、280nm の SiO₂ 球体の元のテンプレートをベースとして(本発明に於いて記載したフェノール熱分解経路/SiO₂ 抽出経路によって誘導した) 反転オパールに関して 390m²/グラムの表面積(水銀ポロシメトリー)を得ることができた。炭素の導電性形は、この出願に関する反転オパールの最も好ましい組成物である。これらの炭素の導電性は非常に高く、且つ広い表面積が達成可能であるので、これらの炭素は導電性や広い表面積のいずれもが重要なもの、たとえばスーパーコンデンサ及び高放電速度蓄電池用の電極、電気化学的二重層効果をベースとするアクチュエータに特に好ましい[センサ及びアクチュエータに表面積の広い炭素を使用する方法に関する R.H.Baughman, Synthetic Met

als 78巻、339頁(1996年)、B.K.Miremadi及びK.Colbow、*Sensors and Actuators B* 46巻(1998年)を参照されたい]。通常の形態の炭素の表面積を増加させるのに一般的に使用される方法(たとえば、蒸気活性化、二酸化炭素及びKOH活性化)は、本発明の方法により製造した反転オパール及び炭素ベースのオパールの表面積を増加させるのにも好適である。そのような方法は、D.F.Quinn及びJ.A.MacDonaldのCarbon 30巻、1097頁(1992年)、P.N.AukettらのCarbon 30巻、913頁(1992年)、及びR.Y.Lin及びJ.EconomyのApplied Polymer Symposium、21巻、143頁(1973年)により記載されている。ガス貯蔵用途のこれらの炭素の好ましい平均孔径は4Å～10Åである。

【 0 0 5 8 】

本発明の方法によって得ることができる非常に広い表面積及び鋭い構造体フィーチャーによって、ディスプレー及び熱電子性冷却器及びエネルギー転換デバイスなどのデバイスの電子放出性素子である、もう1つの重要な用途が可能になる。そのような目的に関しては、約2eV未満の仕事関数をもつ材料が最も好ましい。この用途に最も好ましいオパール誘導構造体は、これらの堆積物の形及び寸法スケールが元のオパールテンプレート構造体の細部を複製している、半導体上のセシウム層、仕事関数の低い金属、半導体上の圧電気コーティング、浸透堆積ダイヤモンドドープ化ダイヤモンドを使用するようなものである。(電子放出用の表面バリヤを低下させることによる)これらの用途の有用性について記載する具体的な組成物及び配置の詳細については、Underwoodら[*Applied Physics Letters*、73巻、405頁(1998年)及び参考文献]を参照されたい。これらの同一の具体的な組成物及び配置は、本発明の態様でも好ましいが、本出願人は反転オパールによって提供された特徴的な構造体の長所を利用している。これらのフィーチャーとしては、オパール誘導構造体においてナノスケールの破壊箇所(break)を作ることができること、並びに電界を増強するためにナノスケールのシャープネスをもつ二次元アレイ電子エミッタを作ることができること、がある。たとえば、従来ではリトグラフ法を使用することによってダイヤモンドチップ電子エミッタのナノスケールアレイを作っていた。本発明の方法によって、ずっと安価に製造できてもっと細かい構造体のダイヤモンドチップアレイを作ることができ

るだろう。これは、エミッタ表面としてダイヤモンド反転オパールの結晶学的面を使用することにより実施することができる。そのような構造体を得る方法は、単分散させた SiO_2 球体の幾つかの単層を導電性支持体上で結晶化させて、最も細密充填平面が支持体に対して平行であるようにすることである。そのような堆積を実施する方法については、A. van Blaaderen ら (Nature 385 卷、321 頁、1997年) 並びに初期の著者によって記載されてきた。プラズマ促進CVD 方法を使用すると、ダイヤモンドが多孔質オパール堆積物内に堆積する。必要によりオパール表面の過剰のダイヤモンドを全て、たとえば水素プラズマを使用することによってエッティングにより除去する。次に SiO_2 球体をエッティング（たとえば、希薄HFまたは強塩基を使用）すると、 SiO_2 球体の元の位置に相当する表面上のそれぞれの球体の穴の周りに三点微小電極素子が残る。 SiO_2 球体の最外層の中間点まで充填が及んだ時に多孔質オパール層の元の充填が終わる場合、またはこの点までダイヤモンドの次のエッティングが起きる場合、これらのダイヤモンド電極柱は、等式 2 の D/d が 1.155 に到達するに連れて 0 になる点の直径をもつ。この用途に特に好ましい炭素の形態は、水素化表面を持つダイヤモンド、多結晶ダイヤモンド（列理境界の sp^2 炭素が導電性を与える）、ダイヤモンド様炭素及びドープ化ダイヤモンド（特に窒素ドープ化炭素）である。

【 0 0 5 9 】

（光学回路及び光学センサ用途に）有用な特性、ゼロ閾値レージング及び光の曲率並びに波長で光が曲がることができるために、そのような用途に合う光子バンドギャップを持つ光学材料が求められていたので、光子バンドギャップを持つ光学材料を製造するために本発明の方法を使用することは特に役に立つ。特に、大体積分率の低屈折率相によりギャップ形成が容易であるので、反転オパールは誘電体ベースの光子バンドギャップ材料としても有用である [S. John, Phys. Rev. Lett. 58 卷、2486 頁 (1987 年) ; S. John, Physics Today 44(5) 卷、32 頁 (1991 年) ; E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58 卷、2059 頁 (1987 年) ; 及び E. Yablonovitch 及び K. M. Leung, Nature 391 卷、667 頁 (1998 年) を参照されたい]。さらに、本発明の方法の態様では、低い充填因子と高い平面内導電性との組合せ（特に、表面反転オパール、たとえば本出願人が記載した立方黒煙相）が赤外

線でプラズモン画定光子バンドギャップを提供できる金属反転オパールを提供する。（赤外線でプラズモン画定光子バンドギャップをもつ）そのような材料は、製造方法に於いて従来法で金属光子バンドギャップを持つそのように有用な材料をマイクロ波領域に限定していたため、技術的にかなり重要である [D.F.Sievenpiper, M.E.Sickmiller 及び E.Yablonovitch, Phys.Rev.Lett. 76巻, 2480頁(1996年) 並びに J.Joannopoulos, R.Meade 及び J.Winn, 「Photonic Crystals」(Princeton Press, Princeton, NJ, 1995 年) を参照されたい]。

【 0 0 6 0 】

自己集合化オパール (self-assembled opal) のテンプレート化及び抽出方法によって 3 次元周期性構造体を得る本発明の方法は、色彩分離 (chromatic separation) 用の有用な材料も提供する。この有用性の理由としては、(a) 正確に画定された寸法をもつ明確なチャネルが存在すること、(b) チャネル寸法を変動できること、及び(c)(不活性雰囲気中、2000°C よりずっと高くても耐える炭素を含む) 殆ど全ての材料に関して多孔質構造体を製造するのに本発明の方法を適用可能であることが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

本発明の方法は、非常に低密度の機械的に頑丈な気泡を提供することができ、この方法は高密度電子回路用の低誘電率層の形成に適用可能である。低密度であると、非常に低い誘電率層になるので、表面テンプレート化反転オパール構造体はこの用途に関して最も好ましい。本発明の方法は、そのような反転オパールの多孔性の内部表面に多孔性を導入し、さらに誘電率を低下させることにも使用することができる。特に好ましい態様では、球形粒子を電子基板上で結晶化させて多孔質層を形成し、気泡形成性オルガノシランをオパール構造体に浸透させ、次いで重合（及びキャリヤ抽出）方法を実施して、元の多孔質オパールの隙間に気泡を作ることができる。この好ましい方法では、オパール粒子は溶解または分解方法（たとえば、炭素球体の水素プラズマエッティング）によって除去できなければならず、該溶解または分解方法はオルガノシランによって形成した気泡には影響しない。この抽出方法は、低誘電率コーティングの形成での最終段階である。堆積した回路素子に影響するスケール上に構造的な非均一性を持たない多孔質構

造体を得るために、元のオパールの球体直径が約100nmを超えないのが好ましい。この球体直径が約50nmを超えないのがより好ましい。もう1つの好ましい方法では、本発明の方法により容易に除去できた材料（たとえば、容易に溶解するポリマー、ポリスチレンなど）の反転オパールを製造する。この反転オパールの表面（または全気孔体積）を気泡でコーティングし、次いで反転オパールテンプレートを除去すると一低誘電率基板材料ができる。

【 0 0 6 2 】

本発明の方法は高い界面面積と周期的なナノ構造体とを持つ材料を提供するので、これらの方はナノ構造体の熱電気材料の形成に有用である。これらのナノ構造体熱電気材料は、慣用の熱電気材料（以下の段落を参照のこと）を、化学蒸着法によりまたは平衡状態で0.0～10.0kbarの圧力下で溶融物からオパール、反転オパール及び他のオパール誘導構造体に浸透させることによって最も好ましく得られる。ここで用いられる概念は、オパールと浸透した熱電気材料との間の界面での散乱方法により、導電性よりもフォノン媒介（格子）熱伝導性に大きな影響をもつことによって、長所（ZT）をもつ熱電気値（thermoelectric figure）が増加するということである。 $ZT = S^2 \delta T / (K_{\text{f}} + K_{\text{e}})$ [式中、Sはシーベック係数であり、 δ は導電率であり、 K_{f} 及び K_{e} は熱伝導率のフォノン及び電子部品である] であるため、そのように変化するとZTがこのように増加する。このアプローチにより、プロトタイプの系に関してはZTが増加し、ビスマスは多孔質SiO₂オパールに浸透した。熱伝導率の減少は、（バルク多結晶質Biに対して）導電率に関して知見されたよりも大きかった。サーモパワー（thermopower）は殆ど変化しないので、知見された全体の効果は、多結晶質バルクビスマスと比較してZTが大体2倍増加した。従来よりZTは粒子系に関して促進され得ることが示されていた[L.D.Hicks及びM.Dresselhaus, Phys.Rev.B47, 12727(1993年)及びL.D.Hicksら, Appl.Phys.Lett.63巻, 3230頁(1993年)]。しかし、観察から粒子サイズdが3μm未満に減少するに連れてZTは増加するが、（小さな粒子列理境界により発生した δ が不均衡に減少するため）より小さな粒径に関しては減少するということが判明した[D.M.Rowe, 「CRC Handbook of thermoelectrics」, D.M.Rowe編, CRC Press, Florida, 1995年, 43～53頁参照]。連続通路と規則正しい

構造体フィーチャーとを備える周期構造体を持つ本発明のナノ構造体材料は、小さな寸法スケールでのこの問題を回避することができる。実施例では、 SiH_4 の化学蒸着によって炭素反転オパール上にケイ素がコーティングされる本発明の方法を示している。この場合、水素プラズマへの暴露によって炭素を除去し、これによってケイ素ベースの反転オパール熱電気材料を提供することができる。 SiH_4 を $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ 混合物（好ましくは5：1の割合）に置き換えると、オパールの内部表面に $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ が堆積する。純粋なSiと比較して $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 合金の熱伝導率が低いので、この系の特徴を改良する。

【 0 0 6 3 】

本発明の態様の目的に関する浸透化材料として種々のポリマー組成物が好ましいが、特に光学用途に使用できるものが好ましい。これらの組成物の例及びこれらの589nmにおける屈折率（非配向時）の範囲は以下の通りである：ポリオレフィン類（1.47～1.52）、ポリスチレン類（1.59～1.61）、ポリフルオロオレフィン類（1.35～1.42）、非芳香族非ハロゲン化ポリビニル類（1.45～1.52）、ポリアクリレート類（1.47～1.48）、ポリメタクリレート類（1.46～1.57）、ポリジエン類（1.51～1.56）、ポリオキシド類（1.45～1.51）、ポリアミド類（1.47～1.58）、及びポリカーボネート類（1.57～1.65）。光学用途に特に好ましいポリマーとしては、不完全さにより可視光で殆ど光散乱しないようなもの、たとえば、可視光波長よりもずっと小さい結晶サイズを持つかアモルファスであるポリマーである。フェノールベースの樹脂及びフルフリルアルコールベースの樹脂も、本発明の態様に特に好ましい。

【 0 0 6 4 】

フェノール誘導ポリマーは、プラスチック用の反転オパール着色剤の製造及び有機ポリマーの熱分解により炭素反転オパールの製造に特に好ましい。ケイ素含有アセチレンポリマー[たとえば、ポリ（フェニルシリレン）エチニレン-1,3-フェニレン-エチニレン：M.Itohら、Advanced Materials、9巻、1187頁（1997年）に記載]は、殆ど重量減なく熱分解し得るポリマー反転オパールの形成に特に好ましい。これが好ましい理由はこのように重量減が少ないこと、ケイ素と反応した炭素を含む、得られた反転オパール製品が非常に安定性であるためであ

る（空気中で赤く加熱しても安定である）。

【0065】

本発明の態様の目的用の浸透化材料としては、種々の強誘電性ポリマーが好ましい。本明細書中で使用する「強誘電性ポリマー」なる用語は、ランダムコポリマー及び種々のタイプのブロックコポリマーなどのホモポリマー類と全てのカテゴリーのコポリマーのいずれをも含むものとする。この用語は、ポリマーの種々の物理的及び化学的混合物も含むものとする。ポリ（フッ化ビニリデン）コポリマー、たとえばポリ（フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン）、P(VDF-TrFE)は、特に好ましい強誘電性ポリマー組成物である。本発明の3次元周期性構造体用の浸透化材料として特に好ましいフッ化ビニリデンの追加のコポリマーとしては、Tournut のMacromolecular Symposium、82巻、99～109頁(1994年)に記載されているものがある。他の特に好ましい強誘電性ポリマー組成物は、シアノ化ビニリデンと酢酸ビニルとのコポリマー（特に等モル比のコポリマー）と、基数ナイロン、たとえば、ナイロン11、ナイロン9、ナイロン7、ナイロン5、ナイロン3及びそれらのコポリマーがある。

【0066】

ドープ化または非ドープ化形の種々の導電性ポリマーが、本発明の態様の好ましい浸透用材料である。最も好ましい導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリ（フェニレンビニレン）、ポリ（フェニレン）、並びに前述ポリマーのセグメントである主鎖セグメントを含む置換ポリマー及びコポリマーである。

【0067】

さまざまな無機組成物が、発明の実施形態、特に用途が光学的適用である本発明の態様のための浸透材料として好ましい。これらの組成物の例及び589nmにおけるその屈折率範囲は、以下のとおりである：1) 二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、酸化ジルコニウム、及びアルミナなどの金属酸化物；2) ダイヤモンド（n 約2.42）、ガラス状炭素、黒鉛、六方晶系ダイヤモンド（Lonsdaleite）及びダイヤモンド様炭素などの炭素相；3) オキシ塩化ビスマス（Bi₂O₃）、チタン酸バリウム（波長420～670nmにおいて、2.543～2

. 339のn_d、2. 644～2. 392のn_e)、ニオブ酸リチウムカリウム(波長532～1064nmにおいて、2. 326～2. 208のn_d、2. 197～2. 112のn_e)、ニオブ酸リチウム(波長420～2000nmにおいて、2. 304～2. 124のn_d、2. 414～2. 202のn_e)、タンタル酸リチウム(波長450～1800nmにおいて、2. 242～2. 112のn_d、2. 247～2. 117のn_e)、淡紅銀鉱(波長633～1709nmにおいて、2. 739～2. 542のn_d、3. 019～2. 765のn_e)、酸化亜鉛(波長450～1800nmにおいて、2. 106～1. 923のn_d、2. 123～1. 937のn_e)、α-硫化亜鉛(波長360～1400nmにおいて、2. 705～2. 285のn_d、2. 709～2. 288のn_e)及びβ-硫化亜鉛(波長450～2000nmにおいて、2. 471～2. 265のn_d)など、屈折率が高い他の無機物。従来のとおり、先にあげた屈折率のn_d及びn_eは、それぞれ光学的異方性を示す結晶の常光屈折率及び異常光屈折率を示す。n_d屈折率は主軸の下方に伝搬する光に関するものなので複屈折がないが、n_e屈折率は主軸に沿った偏光を有する光に関する。

【0068】

強誘電体セラミックス(チタン酸バリウム、ならびにBaTiO₃とSrTiO₃、PbTiO₃、BaSnO₃、CaTiO₃、又はBaZrO₃のいずれかとの固溶体など)は、本発明の態様のオパール誘導組成物に好ましい組成物である。リラクサー強誘導体(relaxor ferroelectrics)であるセラミックスも、発明の態様に好ましい強誘導体である。本発明に特に好ましいリラクサー強誘電体は、チタン酸鉛型構造(PbTiO₃)を有し、Pb型サイト(Aサイトとよばれる)又はTi型サイト(Bサイトとよばれる)のいずれか一方が無秩序になっている。Bサイトの組成が無秩序であるそのようなリラクサー強誘電体の例は、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMNとよばれる)、Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PZNとよばれる)、Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PNNとよばれる)、Pb(Sc_{1/3}Ta_{2/3})O₃、Pb(Sc_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PSNとよばれる)、Pb(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PFNとよばれる)、及びPb(Fe_{1/3}Ta_{2/3})O₃である。Bサイトが無秩序なリラクサー強誘電体の

他の例は上記組成物の固溶体で、 $(1-x) \text{ Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x \text{ PbTiO}_3$ 及び $(1-x) \text{ Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x \text{ PbTiO}_3$ などである。本発明に好ましく、より複雑な他のリラクサー強誘電体は、 $\text{Pb}_{1-x} \text{La}_{x/3} (\text{Zr}, \text{Ti})_{1-x} \text{O}_3$ で、PLZTとよばれる。PLZT(チタン酸ジルコン酸鉛、 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)は、発明の態様に特に好ましい強誘電体セラミックである。PMN(ニオブ酸マグネシウム鉛、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)は別の特に好ましい材料で、これは室温を下回る温度で強誘電体になる。PMNに最大35モル%の PbTiO_3 (PT)を加えることにより得られるセラミック組成物も、特に好ましい。これは、PTのPMTへの添加は特性を変化させるための方法(キュリー転移温度の上昇及び屈折率の変更など)を提供し、且つ、最大35モル%の添加(すなわち合金化)PTを用いるとリラクサー強誘電体状態を得ることができるためである。また、反強誘電体状態から強誘電体状態への電場誘導相転移を受けるセラミック組成物も、電場誘導着色スイッチングを受ける組成物を得るのに好ましい。好ましい群の1つは、Brooks et al. (Journal of Applied Physics 75, pp. 1699-1704 (1994年))により反強誘電体から強誘電体への転移を 0.027 MV/cm という低電場で受けると発見された、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{x/3}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ 群である。そのような組成物の他の群はジルコン酸鉛系反強誘電体で、これらはOh et al. [“Piezoelectricity in the Field-Induced Ferroelectric Phase of Lead Zirconate-Based Antiferroelectrics”, J. American Ceramics Society 75, pp. 795-799 (1992年)] 及びFuruta et al. [“Shape Memory Ceramics and Their Applications to Latching Relays”, Sensors and Materials 3, 4, pp. 205-215 (1992年)]により記載されている。

[0069]

温度変化に応じた可逆的変色が望ましい用途では、可逆的電子相変化を受ける

セラミックスが、本発明の浸透材料として特に好ましい。温度の上昇時に高伝導状態への可逆的転移を受けるそのような組成物は、 VO_2 、 V_{2}O_3 、 NiS 、 NbO_2 、 FeSi_2 、 Fe_2O_4 、 NbO_2 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O_7 、 Ti_2O_9 、及び $\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [ここで、Mは転移温度を VO_2 より低くするドーパント (W 、 Mo 、 Ta 、又は Nb) で、 x は1に比べ非常に小さい] である。 VO_2 は、特に好都合な温度（約68°C）において実質的成分及び予想成分の両方の屈折率に急激な変化を受けるので、特に好ましい変色性粒子添加剤である。これらの無機相の合成及び電子特性については、Speck et al. [Thin Solid Films 165, 317-322 (1988年)]、ならびにJorgenson及びLee [Solar Energy Materials 14, 205-214 (1986年)] が記載している。

【0070】

本発明の態様の方法により熱電性オパール誘導複合体を製造するための好ましい熱電体は、以下のとおりである：ビスマス、テルル化ビスマス（ Bi_2Te_3 系合金）、アンチモン化ビスマス（ $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x$ 、 $0.02 < x < 0.13$ の合金）、及び Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 との合金。この適用に特に好ましい熱電体は、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{1.2}\text{Se}_0.8$ ($ZT = 0.96$ 、p型)、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.13}$ ($ZT = 0.9$ 、p型)、 $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Te}_{3.13}$ ($ZT = 0.66$ 、n型)、 $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_0.8(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_0.2$ ($\text{Sb}_2\text{Se}_3)_0.8(\text{ZT} = 0.96$ 、n型) である。これらの合金の本発明によるオパール誘導構造体への浸透は、浸透に適する最低圧力での溶融浸透（我々が観察している相の不均化傾向を低減させるため）及び化学蒸着により、好ましく達成される。これらのビスマス、テルル、及びビスマス合金は、室温付近又はそれを下回る温度のいずれかで操作するオパール誘導熱電体に、好ましく使用される。これより高温（約700～1000K以上）で操作するオパール誘導熱電体用組成物の好ましい例は、 PbS 、 PbSe 、及び PbTe ならびにケイ素-ゲルマニウム合金（ $\text{Si}-\text{Ge}$ ）である。特に好ましい組成物は $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ である。本発明の態様のオパール誘導構造体に浸透させるための他の好ましい熱電性組成物はスクッタルド鉱であり、そのもっとも簡単な例は CoSb_3 、 IrAs_3 、 RhP_3 、よ

り複雑な例は LaCo₃, Fe, Sb₂である。

【 0 0 7 1 】

(a) 任意の形状若しくはパターン化、又は (b) 浸透材料に関する特性のパターン化した分布（屈折率の所望の分布など）を有する反転オパールを得るために、化学線照射（可視的周波数領域全体にわたる γ 線）へのパターン化した暴露を使用する発明の態様には、光重合性モノマー、光ドープ性 (photo-dopable) ポリマー、光崩壊性ポリマー、及び光架橋性ポリマーが好ましい。例えば、反転オパールのパターン化した薄層堆積物は、(a) 薄い SiO₂ オパールシートを基板上に成長させること、(b) 球体抽出を促進する球体間相互連結を得るために、これらのシートをアニーリングすること、(c) SiO₂ 球体シートにフォトレジストを浸透させること、(d) このフォトレジストにパターン化した方法で化学線を照射すること（例えば、パターン化したマスクを用いる）、そして(e) SiO₂ 球体及び照射したか又は照射していないフォトレジストのいずれか一方の両方を抽出すること、により基板上に得ることができる。その後、得られる反転オパールのパターン化した堆積物は、この形態で用途（例えば光学回路）に用いるか、又は、他のオパール誘導材料のパターン化した堆積物を提供するために、さらに浸透／抽出段階に供することができる。この使用に適した材料は、例えば “Polymers for Electronic Applications” (CRC Press, Boca Raton Florida, 1989年) という名称の書籍の第1章 (1~32頁、J. E. Lai 執筆) に記載されている（この書籍は、同執筆者により監修されている）。ここで紹介している改良された材料は、G. M. Wallraff et al. (CHEMTECH, pp. 22-30, 1993年4月) により記載されている。本発明の適用に適したさらに興味深い組成物は、M. S. A. Abdou, G. A. Diaz-Guijada, M. I. Arroyo、及び S. Holdcroft [Chem. Mater., 3, pp. 1003-1006 (1991年)] により記載されている。

以下の実施例は、本発明をより詳細に例示するために提供するものであり、本発明の範囲を制限するものと解釈してはならない。

【0072】

【実施例】

実施例1

この実施例では、光学的波長において周期性構造を有する焼結多孔質オパールのテンプレーティング (templating) による、フェノール樹脂反転オパールの製造について説明する。FurCarb (登録商標) Resin (187 g, LP-520; Great Lakes Chemical Corporation, P. O. Box 2200, West Lafayette, IN 47906 から入手可能なフルフリル系フェノール樹脂) に重合用触媒として塩酸 (37.5重量%、Fisher) を4滴加えた後、これを室温で10分間激しく攪拌した。Teflon (登録商標) でコーティングした、HCl触媒を含む上記樹脂を約1.5 g 含有する小さなアルミニウム製カップに、250 nm の SiO₂ 球体からなる焼結多孔質オパール (図1) の1片を入れた。室温で2日間樹脂をオパールに浸透させた後、該樹脂を80°Cで3日間、100°Cで2日間、そして最後に130°Cで2日間、オープンで硬化させた。硬化樹脂は黒色であった。樹脂浸透オパールの周囲の硬化樹脂を摩碎により取り除くと、このオパールは非常に強い乳光を示した。浸透オパールの表面を、プラズマ洗浄剤を用いて5分間洗浄した。その後、フェノール樹脂浸透オパールの重量は49.7 mg であった。フッ化水素酸 (48%) に3時間溶解することにより、この試料からSiO₂ 球体を取り除いた。次ぎに、SiO₂ を除去した試料を十分に洗浄した後、これを減圧下、無水CaSO₄ 上で1時間乾燥させた。得られる生成物は反転フェノール樹脂反転オパール (重量7.1 mg) であり、これは、もとのSiO₂ オパールと同一の形状及び大きさを有し、周期性反転オパール構造体による光の回折に依存する鮮やかな色を示していた。この反転オパールの破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) による調査は、すべてのシリカ球体がフッ化水素酸により溶解したことを見ている。SEM写真は、周期的に配置して相互連結した構造体を示しており、この構造体はもとのSiO₂ オパール中の気孔空間を高い信頼性で複製していた (図4)。ポリマー構造体がもとのオパール中の気孔空間を複製するので、この新型材料をポリマー反転オパールとよぶ。

【 0073 】

実施例 2

この実施例では、非常に強い回折に基づくポリマー反転オパールの着色及び着色スイッチングについて説明する。フェノール樹脂反転オパールの1片を、先の実施例に従い調製した。これは、茶色がかった淡い青色を呈していた。この反転オパールを4片に分解し、これをそれぞれヘキサン、エタノール、アセトン、及び水に入れた。ヘキサン中の試料は、明るい緑色を呈した。アセトン中の試料は、入射光についての試料領域の配向により、赤色、緑色、及び黄色の乳光を生じた。エタノール中の試料は、明るい黄緑色を呈した。水中の試料の場合、その色は、液体を含まない反転オパールの色から実質的に変化しなかった。異なる液体中での着色におけるこれらの差異は、これらの液体の屈折率（それぞれ、ヘキサン 1.375、エタノール 1.359、アセトン 1.357、及び水 1.333）の違いに起因する。

【 0074 】

実施例 3

SiO_2 オパール中に硬化フェノール樹脂を含む試料を、実施例1の手順に従って調製した。その後、これらの試料を硬化樹脂粉末中に埋封し、以下の熱的方法を用いてアルゴン雰囲気下で炭化した。試料温度を室温から 750°Cまで 5 時間で上昇させ、750°Cで 3 時間保持した後、温度制御を行わずに室温まで冷却した。該試料を酸素一プラズマで 5 分間処理すると、これらは暗黒色のバックグラウンド上で乳光を示した。続いて、該試料さらにフッ化水素酸で 2.5 時間処理し、繰り返し水洗し、無水 CaSO_4 上で乾燥させた。この全般的工程はシリカ球体を除去するために用いられ、これにより試料重量は約 87 ~ 90 % 減少するが、試料の大きさ及び形状は変化しなかった。この試料をさまざまな屈折率を有する液体に浸漬すると、乳光を示したが、着色に著しい変化は現れなかった。X線粉末回折分析は、反転オパール中の炭素が非晶質であることを示している。また、SEM画像は、炭素反転オパールが、もとのオパールの気孔空間の複製である周期性構造からなることを示している。この方法で調製した反転炭素オパールは、テンプレートとして使用するのに十分な機械的強度を有する（テンプレ

ートとしての使用については、以下の実施例に記載する)。

【 0 0 7 5 】

実施例 4

この実施例では、多孔質オパール内部でのスチレンの現場重合を用いた、ポリスチレン反転オパール（図 11）の調製について説明する。この実施例は、このポリスチレン反転オパールの構造体元素の寸法スケールが小さい結果、ポリスチレンのガラス転移点が低下する（バルクのポリスチレンと比較して）ことを示している。合成オパールの 1 片を、1. 0 重量% の 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル（A l d r i c h、98%）を含有するスチレンモノマー（A l d r i c h、99+%）に、減圧下、室温で 4 時間入れた。この処理により、スチレン及び開始剤はオパールに浸透した。オパール中でのポリスチレンの重合は、60 ~ 80 °C で 24 時間実施した。オパール周囲の余剰ポリスチレンを摩碎により取り除いた後、ポリスチレン浸透オパールをフッ化水素酸（A l d r i c h、水中に 48 重量%）に約 1 時間半浸漬し、SiO₂ 球体を溶解した。繰り返し水洗することにより、得られた反転オパールから残留フッ化水素酸を取り除いた。このポリスチレン反転オパールは、多彩な乳光を示し、ポリスチレンマトリックス中で相互連結した孔の 3 次元アレイからなっていた。ポリスチレン反転オパールは、F u r C a r b（登録商標）520 中では 100 °C で完全に溶解したが、クロロホルム中では変形し、部分的に溶解した。ポリスチレン反転オパールのガラス転移温度を示差走査熱量測定（10 °C / min）により測定した結果、85. 5 2 °C であった。これは、同方法でバルクのポリスチレンについて測定した温度より 6 °C 高い。この結果は、反転オパール格子の寸法スケールにより提供された局部寸法を限定することにより、ポリマーの熱的特性を変更できることを示している。

【 0 0 7 6 】

実施例 5

この実施例では、ポリ（メタクリル酸メチル）（P M M A）反転オパールの製造について説明する。実施例 1 に記載したタイプの多孔質 SiO₂ オパールの 1 片を、1. 0 重量% の 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル（A l d r i c h

、 98 %) を含有するメタクリル酸メチルモノマー (Aldrich, 99 %) に 4 時間入れた。この浸漬により、モノマーはオパール中に浸透した。該モノマーを、オパール内部において 40 ~ 60 °C で 24 時間重合させた。オパール周囲の余剰ポリマーを摩碎により取り除いた後、充填オパールをフッ化水素酸 (Aldrich, 水中に 48 重量 %) に浸漬し、SiO₂ 球体を溶解した。繰り返し水洗し、自然乾燥した後、PMMA 反転オパールが、不純物を含まない生成物として得られた。この PMMA 反転オパールは、空気が充填された球状気孔の 3 次元周期性アレイからなっていた。

【 0077 】

実施例 6

この実施例では、他のエポキシ組成物に基づく反転オパールの形成と、これに続くこのエポキシの硬質炭素反転オパールへの転化について説明する。一次オパールテンプレートとして用いる多孔質オパールは、実施例 1 のものと同一であり、調製方法は実施例 1 の調製方法に準じていた。多孔質シリカオパールを、30 ml の Epoxy (登録商標) 812 樹脂、24.5 ml のナドメチル酸無水物 (nadic methyl anhydride)、及び 1.1 ml の triis - ジメチルアミノメチルフェノール (Ernest F. Fullam Inc.) の混合物で充填した後、これを熱的アニーリングにより 60 °C で 24 時間反応させた。HF (Aldrich, 水中に 48 重量 %) を用いてフェノール樹脂充填オパールから SiO₂ を抽出した後、実施例 1 に記載したように、該試料を繰り返し洗浄し、乾燥した。得られたフェノール樹脂反転オパールを、アルゴン雰囲気下、900 °C で 1 時間熱分解した。得られた炭素反転オパールは乳光を示し、SEM の結果、相互連結したほぼ球状の孔の 3 次元周期性アレイであった。この方法はまた、上記混合物を 30 ml の Epoxy (登録商標) 812 樹脂、44.8 ml のコハク酸ドデシル無水物、及び 1.5 ml の triis - ジメチルアミノメチルフェノール (Ernest F. Fullam Inc.) の混合物で置き換えると、炭素反転オパールを得るのに有用である。

【 0078 】

実施例 7

この実施例では、硬質炭素反転オパールを形成するための 2 種類の方法について記載する。多孔質 SiO₂ オパールに、室温で 2 日間にわたり 187 g の Fur Carb (登録商標) 520 樹脂及び 4 滴の濃塩酸 (Aldrich, 水中に 37 重量 %) の混合物を浸透させた。シリカオパール中の樹脂の重合は、80 °C で 2 日間、100 °C で 2 日間、及び最後に 150 °C で 2 日間の熱的アニーリングにより達成した。この Fur Carb (登録商標) 充填オパールの 2 試料を、2 種類の方法を用いて処理した：(i) 第 1 試料は、アルゴン雰囲気下、900 °C で 1 時間熱分解した後、フッ化水素酸溶液 (Aldrich, 水中に 48 重量 %) に浸漬してシリカ球体を取り除いた、そして (ii) 第 2 試料は、フッ化水素酸溶液 (Aldrich, 水中に 48 重量 %) に浸漬してシリカ球体を取り除いた後、アルゴン雰囲気下、900 °C で 1 時間熱分解した。どちらの場合も、得られる試料は、相互連結した中空球体の周期性アレイからなる Fur Carb (登録商標) 反転オパールであった。試料はとともに、この構造体の周期性に由来する乳光を示した。しかし、シリカ抽出前に熱分解した炭素試料 (図 5 参照) は、熱分解方法に起因する多孔性を有していたが、シリカ抽出後に熱分解した試料では、多孔性は実質的にみられなかった。フェノール樹脂の熱分解前後の SEM は、熱分解前に HF を用いて抽出した試料が、25 % 収縮したことを示している。この収縮 (SiO₂ 球体の抽出前に熱分解した試料では回避された) に部分的に相応し、炭化フェノール樹脂の色は青色である (一方、熱分解していないフェノール樹脂は緑色である)。

【 0079 】

実施例 8

この実施例では、ポリスチレンで充填した 3 次元周期性反転オパールを調製するための、実施例 1 で調製した Fur Carb (登録商標) 反転オパールの適用について説明する。このオパールは、光学的波長において周期性を示す、フェノール樹脂とポリスチレンの周期性複合材料である。Fur Carb (登録商標) 反転オパールの 1 片を、スチレンモノマー (Aldrich, 99 + %) と 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (Aldrich, 98 %) の 100 : 1 溶液 (重量比) に 4 時間入れた—これにより、反転オパールにスチレンを浸透させ

ることができた。その後、スチレンを60～80℃で24時間重合した。生成物を、もとのオパール複製物の大きさに粉碎し、反転オパール周囲から余剰ポリスチレンを取り除いた。得られた生成物（主として緑色の乳光を示した）は、SEMにより、3次元周期性 FurCarb（登録商標）マトリックス中で相互連結したポリスチレン球体の3次元周期性配置であることが示された。

【 0 0 8 0 】

実施例 9

この実施例では、シリコーンエラストマーに基づくエラストマーオパールの形成について説明する。実施例4の方法により製造された反転ポリスチレン反転オパールに、Sylgard（登録商標）184とSylgard（登録商標）184硬化剤の混合物（重量比10：1）を浸透させ、室温で48時間硬化させた。シリコーンエラストマーを充填した反転オパールをもとのポリスチレン反転オパールの大きさに粉碎した後、これをトルエンに浸漬し、ポリスチレンマトリックスを除去した。得られたオパールは、シリコーンエラストマーのみからなり、トルエンに浸漬したときに強い乳光を示した。

【 0 0 8 1 】

実施例 10

この実施例では、化学蒸着（CVD）方法による炭素反転オパールの形成について説明する。この方法では、炭素を多孔質オパール上に形成させ、シリカをHF水溶液との処理により取り除く。第1試料では、25%プロピレン（C₃H₆）と75%窒素との混合雰囲気1種を、オパール試験片（幅2cm、長さ4cm、厚み2mm）を含む加熱した石英管（800℃）に通すことにより、炭素をオパール（直径300nmの球体）の内表面にコーティングした。CVD時間は12時間であった。第2試料では、上記ガス混合物を、オパール試験片（幅2cm、長さ5cm、厚み1mm）を含む加熱した石英管（800℃）に通すことにより、炭素をオパール（直径220nmの球体）の内表面にコーティングした。CVD時間は6時間であった。第3試料では、プロピレンガス雰囲気1種を、オパール試験片（幅2cm、長さ4cm、厚み1mm）を含む加熱した石英管（900℃）に通すことにより、炭素をオパール（直径160nmの球体からなる）の

内表面にコーティングした。CVD時間は6時間であった。上記試料をそれぞれ高濃度のHF水溶液に12時間入れた後、繰り返し水洗し、自然乾燥した。各場合の生成物は乳光を示す炭素反転オパールであり、SEM調査の結果、これらは3次元周期性炭素気泡であった。これらの気泡について測定した代表的導電率（4点プローブ法による）は、約 $110 \sim 120 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ であった。これらの値は、フェノール樹脂誘導ガラス状炭素反転オパールについて我々が得た値（代表的には $130 \sim 170 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ ）と同等である。

【 0082 】

実施例 1 1

この実施例では、ポリ（メタクリル酸メチル）で充填した3次元周期性反転オパールを調製するための、実施例1で調製したFurCarb（登録商標）反転オパールの適用について説明する。このオパールは、フェノール樹脂とポリ（メタクリル酸メチル）の周期性複合材料で、光学的波長において周期性を示す。FurCarb（登録商標）反転オパールの1片を、メタクリル酸メチルモノマー（Aldrich、99+%）と2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（Aldrich、98%）の100:1溶液（重量比）に4時間入れた—これにより、反転オパールにメタクリル酸メチルを浸透させることができた。その後、メタクリル酸メチルを60~80°Cで24時間重合させた。生成物をもとのオパール複製物の大きさに粉碎し、反転オパール周囲から余剰メタクリル酸メチルを取り除いた。得られた生成物（主として緑色／赤色の乳光を示した）は、SEMの結果、3次元周期性FurCarb（登録商標）マトリックス中で相互連結したポリ（メタクリル酸メチル）球体の3次元周期性配置であった。

【 0083 】

実施例 1 2

この実施例では、フェノール樹脂誘導ガラス状炭素反転オパールからなり、気孔空間がポリスチレンで充填されている、ポリスチレン／ガラス状炭素複合材料の調製について説明する。ガラス状炭素反転オパールは、実施例3の方法により製造した。ガラス状炭素反転オパールの1片を、1.0重量%の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（Aldrich、98%）を含有するスチレンモノマ

ー (Aldrich, 99 + %) に、減圧下、室温で4時間入れた。この処理により、スチレン及び開始剤は反転オパールに浸透した。反転オパール内でのポリスチレン重合は、60～80°Cで24時間実施した。図12の電子顕微鏡写真は、得られた3次元周期性複合材料が、ガラス状炭素反転オパール格子に相互浸透するポリスチレン直接オパール格子を含有することを示している。

【0084】

実施例 1_3

この実施例では、ダイヤモンド反転オパールのシート、容量テンプレート炭素反転オパールのシート、及び表面テンプレート黒鉛反転オパール（立方黒鉛とよぶ）のシートの調製について説明する。この方法では、ダイヤモンド粒子をシード添加した SiO_2 オパールに炭素のプラズマ促進 CVD を行った後、HF 水溶液を用いて SiO_2 球体を抽出した。ミリメートルサイズのオパールプレートへのダイヤモンド核のシード添加は、これらのプレートを、5 nm のダイヤモンド素粒子のアセトン懸濁液中で超音波攪拌することにより実施した。2.45 GHz、3.5 kW で操作するマイクロ波プラズマ促進化学蒸着反応器 [V. G. Ralchenko et al., Diamond and Related Materials 6, 159 (1997年)] を用いて、 $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ 供給プラズマ（圧力 50～60 Torr、ガス流量は H_2 が 972 sccm、 CH_4 が 25 sccm）から、炭素をオパールプレート（250 nm の SiO_2 球体を含む）に浸透させた。堆積基板の温度はプラズマ加熱により 750～850°C に達し、堆積時間は 64 時間であった。炭素浸透オパールシートのダイヤモンド表面を黒鉛基板に付着させた後（コロイド黒鉛ペイントを使用）、10% フッ化水素酸に 1 日浸漬することにより SiO_2 球体を取り除き、試料を繰り返し水洗した。抽出材料の構造は、もとのオパールプレートの外表面との近接度に依存する。厚みが約 60 μm の立方ダイヤモンド層（代表的ダイヤモンド結晶形態を有するミクロンサイズの微結晶を含む）が、プラズマにもっとも近かったオパール外表面上にみられる。この表面にもっとも近い炭素反転オパールは、厚みが 30 μm の層であり、これは、実質的に多孔質オパールが通常の立方ダイヤモンドで完全に充填されることにより生じている（電子回折パターンと、マイクロラマンス

ペクトルの 1332 cm^{-1} における強い線により同定した)。一般にダイヤモンドのコーティング技術では不十分な付着が問題になるが、該ダイヤモンド外表面層は、ダイヤモンド反転オパールに密接に連結している。走査型電子顕微鏡写真は、もとのオパールの連結した八面体及び四面体気孔の格子が、ダイヤモンド反転オパール構造体に複製されていることを示している(図7)。ダイヤモンド反転オパールの直下の厚み $300 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の層は、黒鉛炭素からなる容量反転オパール(又は大量に充填された表面反転オパール)であり、これは SiO_2 抽出中にダイヤモンド反転オパール層から分離する傾向がある。堆積炭素のもっとも内部にある層は、新規タイプの炭素相からなり、これを我々は立方黒鉛相とよぶ(図8及び10)。我々が以前に記載した炭素光子結晶の場合とは対照的に、黒鉛シートの原子配置は、光学的波長でみられる立方構造体により決定する。したがって、名称を立方黒鉛とする。この立方黒鉛相は、互いに被覆し合う複数の黒鉛シートを含む—これは、炭素のオニオン構造(同心の黒鉛殻からなる炭素粒子)を連想させるものである。このような層の数は堆積条件により異なり、一般的に浸透表面(厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ の表面反転オパールシート内部)からの分離が増加するほど減少する。しかし、もっとも内部の構造としては、 40 \AA という層の厚みは一般的である。もとのオパールの気孔構造は、炭素相に正確に複製される—このことは、これら 40 \AA の厚みの積み重ねが十分に強く、 SiO_2 球体の溶解中に生じる応力により破壊されないことを示している。立方黒鉛からの電子回折パターンにより得られる回折面間隔は、通常の黒鉛に類似している: (002) 3.43 \AA 、(100) 2.10 \AA 、(004) 1.72 \AA 、及び(110) 1.23 \AA 。重なり合った構造から予想したとおり、($h k 0$) 又は(001) 以外では反射がみられず、このことは炭素相が横方向のレジストリーがない(not in lateral registry)ことを示している。

【 0 0 8 5 】

実施例 14

この実施例では、強誘電体ポリマー反転オパールの調製について説明する。実施例1に記載したタイプの多孔質 SiO_2 オパール1片を、シクロヘキサン中のニフッ化ビニリデンートリフルオロエチレンコポリマー(50/50)の50

% 溶液に入れた。155°Cで20時間後、シクロヘキサンを130°Cの減圧下で除去した。この工程中、ポリマー濃度の上昇に伴い、コポリマーはオパール中に継続的に浸透していった。溶媒を除去した後、コポリマー浸透オパールを周囲のポリマーから分離し、その表面を研磨した。浸透オパールを、2片に分解した。このうち一方は走査型電子顕微鏡(SEM)により検査し、他方はフッ化水素酸(Aldrich、水中に48重量%)中で処理してSiO₂球体を取り除いた後、繰り返し水洗した。第1片のSEM顕微鏡写真は、SiO₂球体の表面がコポリマーでコーティングされていることを示している。HF処理を施した試料では非常に強い乳光がみられ、このことは圧電ポリマーから反転オパールが形成したことを示している。

【 0 0 8 6 】

実施例 15

この実施例では、実施例1の多孔質SiO₂オパールの気孔空間内に、密な間隔で、パーコレートされていないケイ素粒子を浸透させるための、該オパール中のケイ素の浸透について説明する。オパールシート(厚み1mm、長さ60mm、及び幅20mm)をCVDチャンバー内に入れ、10⁻³m torrまで排気した。その後、97%窒素及び3%シラン(SiH₄)からなる前駆体ガスを、室温でCVDチャンバー内に導入した。この前駆体ガスを300cm³/分の速度で供給し、圧力を400m torrに維持した。その後、温度を600°Cまで上昇させ、この温度で5時間保持した。ケイ素の浸透により生じたオパール試料の重量増加は、約3%であった(この一部は、非常に薄い表面層においてであった)。このオパールシートの破面の検査は、ケイ素がオパール試料全体に堆積したことを見ていた(試料の厚み全体が赤色に着色していたことにより、視覚的に示された)。SEM顕微鏡写真の結果、この堆積ケイ素は、オパール気孔空間内部にあり、間隔が密な、パーコレートされていない粒子形態であることがわかった。このケイ素浸透オパールは、オパール内のケイ素粒子にセシウムガスを続けて暴露し、仕事関数が小さく、セシウムでコーティングされたケイ素表面を作製することにより、仕事関数が小さい熱電子材料を製造する、本発明の態様に有用である。この適用モードのためのケイ素充填は、このパーコレートされていない

い粒子タイプの充填か、又は球体表面のパーコレートされていないパッチタイプのコーティングのいずれかでなければならない。ケイ素による均質な表面コーティングを提供するために（この後、炭素の低温燃焼により炭素を除去するか、又は水素プラズマにより炭素を除去する）、表面テンプレート若しくは容量テンプレート炭素反転オパール（又は炭素球体から製造した多孔質直接オパール）に上記タイプのケイ素を CVD 方法で適用すると、ケイ素系光子バンドギャップ結晶が得られる。

【 0087 】

実施例 16

この実施例では、合金で充填されたフェノール樹脂誘導ガラス状炭素反転オパールからなる、金属／ガラス状炭素複合材料の調製について説明する。ガラス状炭素反転オパールは、実施例 3 に記載の方法により製造した。ガラス状炭素反転オパールの 1 片をカプセルに入れ、これにウッドメタル（Bi : 50%、Pb : 25%、Sn : 12.5%、Cd : 12.5% の合金）の粉末を密充填し、気密封止した。反転オパールへの金属の含浸は、わずかな外圧下（0.1 ~ 3 kbar）で 1 ~ 30 分間、カプセルを粉末の融点まで加熱して行った。平衡状態での溶融による含浸の結果、反転オパールの周期性マトリックスの歪みはすべて消去された。図 13 の電子顕微鏡写真は、反転オパールマトリックスの 3 次元構造体が、ウッドメタルで充填されていることを示している。この顕微鏡写真では、電子ビームの炭素中への透過度が、炭素マトリックスの壁厚より長くなるように、20 kV の加速電圧を選択した。その結果、これらの壁は電子を部分的に通すので、規則的 (ordered) 金属球体の下層を図 13 で鮮明に見ることができる。

【 0088 】

実施例 17

この実施例では、ピスマスから製造した反転オパール（図 14）の調製について説明する。代表的な固体試料の調製では、長方形状のオパール 1 片（平均寸法 $6 \times 6 \times 8 \text{ mm}^3$ ）を、直径 9 mm のステンレス鋼製シリンダーに含まれた 200 メッシュの Bi 粉末（純度 99.999%，Alfa Aesar から入手）で包囲した。ピストンーシリンダー受圧器を用いて、このシリンダーを、8 ~ 1

0 kbar の圧力下、300～350°Cで1～2時間保持した。この工程中に、溶融 Bi がオパール中に浸透し、気孔空間を充填した。加圧下で温度を室温に戻して冷却した後、宝石用のこぎりを用いてオパール試料を周囲の Bi マトリックスから慎重に切り取り、研磨した。得られた Bi 浸透オパール試料は、平均断面が $5 \times 5 \text{ mm}^2$ で、厚みは試料により 2～5 mm であった。Bi 含浸オパールを、48% フッ化水素酸に 24 時間入れた。次ぎに、これを不活性雰囲気下で脱イオン水及びアセトンで洗浄し、減圧乾燥した。図 1-4 は、酸が系内で SiO₂ 球体を溶解したが、ビスマスとは反応しなかったことを示している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の諸態様のあるものにおいてテンプレートとして使用された多孔質の SiO₂ オパールの走査電子顕微鏡写真である。その球体直径は 250 nm である。これらのオパールは球体間にネックを生じさせるべく十分に焼結されているが、浸透に必要とされる細孔体積の相互接続を開じるほど完全には焼結されていない。

【図 2】

材料 B の浸透（体積テンプレート化 [volumetrically-templated] 反転オパールの形成における中間工程である）により充填される八面体及び四面体图形の相互接続網状構造の模式図である。本図におけるこれら图形間のギャップは初めの浸透法で充填されるが、本発明の諸態様で証明される低圧溶融／再凝固法で開けることができる。

【図 3】

面心立方オパールから造られた、体積テンプレート化反転オパールの構造モデルである。その構造体中の大きな孔は多孔質オパールのもとの球体アレイ中における球体の場所に相当する。

【図 4】

図 1 に示されるタイプのオパールを使用している実施例 1 の方法態様で造られた、体積テンプレート化フェノール樹脂反転オパールの (111) 面の走査顕微鏡写真である。球形シェル中の孔（多孔質オパールテンプレートのもとの SiO₂

：球体が抽出されることによって残る）は、その抽出法を可能にしたもとの SiO₂ 球体間のネックに相当する。

【図 5】

フェノール樹脂充填 SiO₂ オパールの熱分解とそれに続く SiO₂ 抽出の結果として得られるガラス状炭素反転オパールの（111）面の走査顕微鏡写真である（実施例 7 を参照されたい）。

【図 6】

実施例 10 の CVD 法の態様により造られたグラファイト反転オパールの（100）面の走査顕微鏡写真である。描かれた破面の上方部における白色球体は、フッ化水素酸処理で抽出されなかった SiO₂ 球体である（多分、この球体が隣接する球体に対する球体間ネックにより正しく接続されず、そのためその酸がこの球体に近づけなかったためであろう）。

【図 7】

実施例 13 の方法態様により造られたダイヤモンド反転オパールの（111）面の走査顕微鏡写真である。

【図 8】

プラズマ促進 CVD を用いている実施例 13 の方法態様により造られたグラファイト反転オパールの（100）面を示している走査顕微鏡写真である。

【図 9】

図 8 との比較のためのものであって、表面テンプレート化反転オパールの（100）面を示しているモデルである。球体間接觸点においてではなく、球体直径を横切る割れの発生は図 8 の顕微鏡写真と本モデルとの相違を説明している。

【図 10】

壁の厚みが約 40 Å しかない表面テンプレート化グラファイト反転オパールを示している透過電子顕微鏡写真である。

【図 11】

実施例 4 の方法態様で造られた、体積テンプレート化ポリエチレン反転オパールの（111）面を示している走査顕微鏡写真である。

【図 12】

ポリスチレンによる第二浸透／重合工程中に充填されたフェノール樹脂誘導・
体積テンプレート化炭素反転オパールの（111）破面を示している走査顕微鏡
写真である（実施例12を参照されたい）。白く見える構造成分はポリスチレン
である。それより暗い周囲の材料は反転オパールのガラス状炭素である。

【図13】

相互接続球形気孔上の網状構造が金属合金で充填されているフェノール樹脂誘
導ガラス状炭素反転オパールよりなる、（実施例16の方法態様により造られた
）金属／ガラス状炭素複合材料の走査顕微鏡写真である。この顕微鏡写真には、
電子ビームの炭素中侵入深さが炭素マトリックスの壁厚より大きくなるように2
0 kVの加速電圧が選ばれた。こうすると、これらの壁は電子半透過性となり、
下にある配向金属球体の層がはっきり見えるようになる。

【図14】

実施例17の方法態様により造られたビスマス反転オパールの走査電子顕微鏡
写真である。

【図 1】

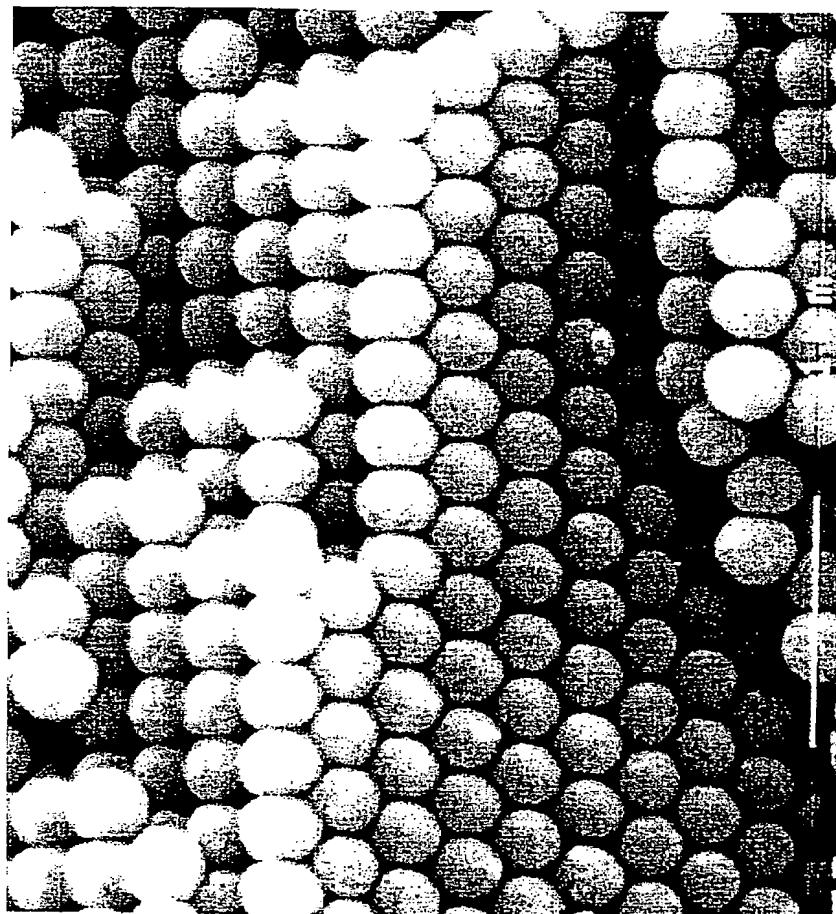


FIG. 1

【図 2】

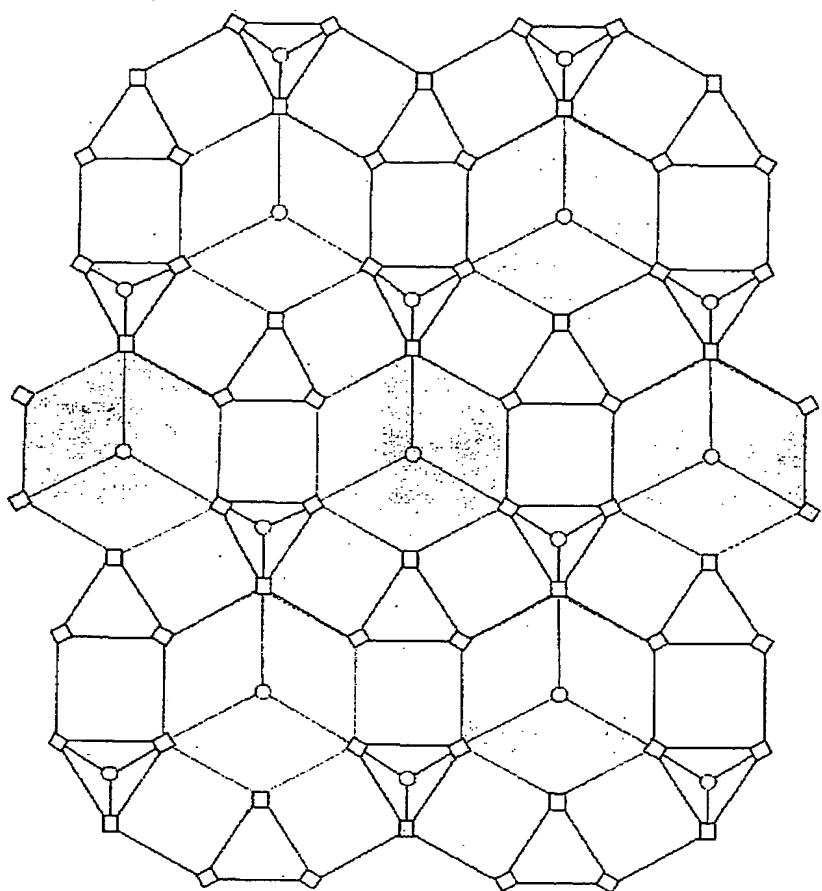


FIG. 2

【図3】

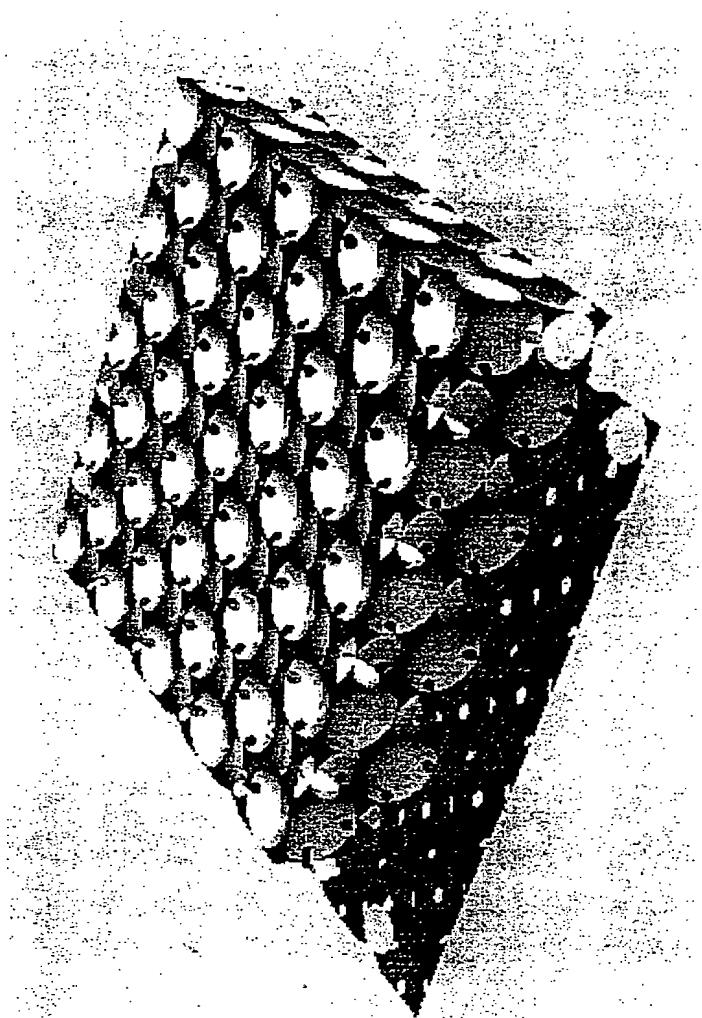


FIG. 3

【図 4】

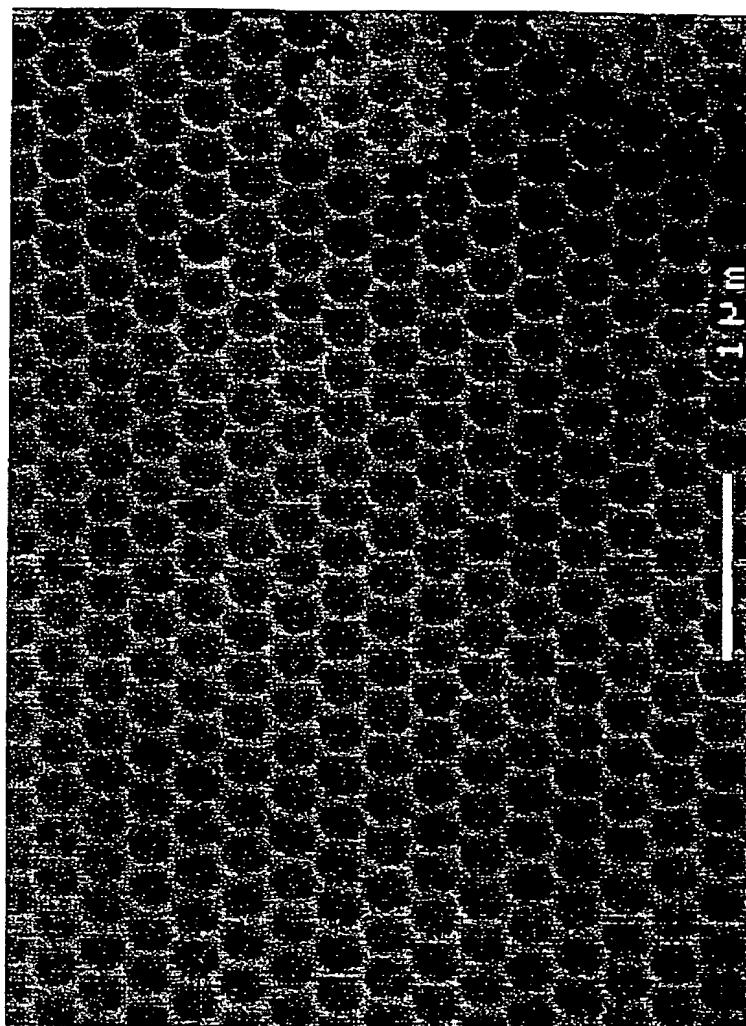


FIG. 4

【図 5】

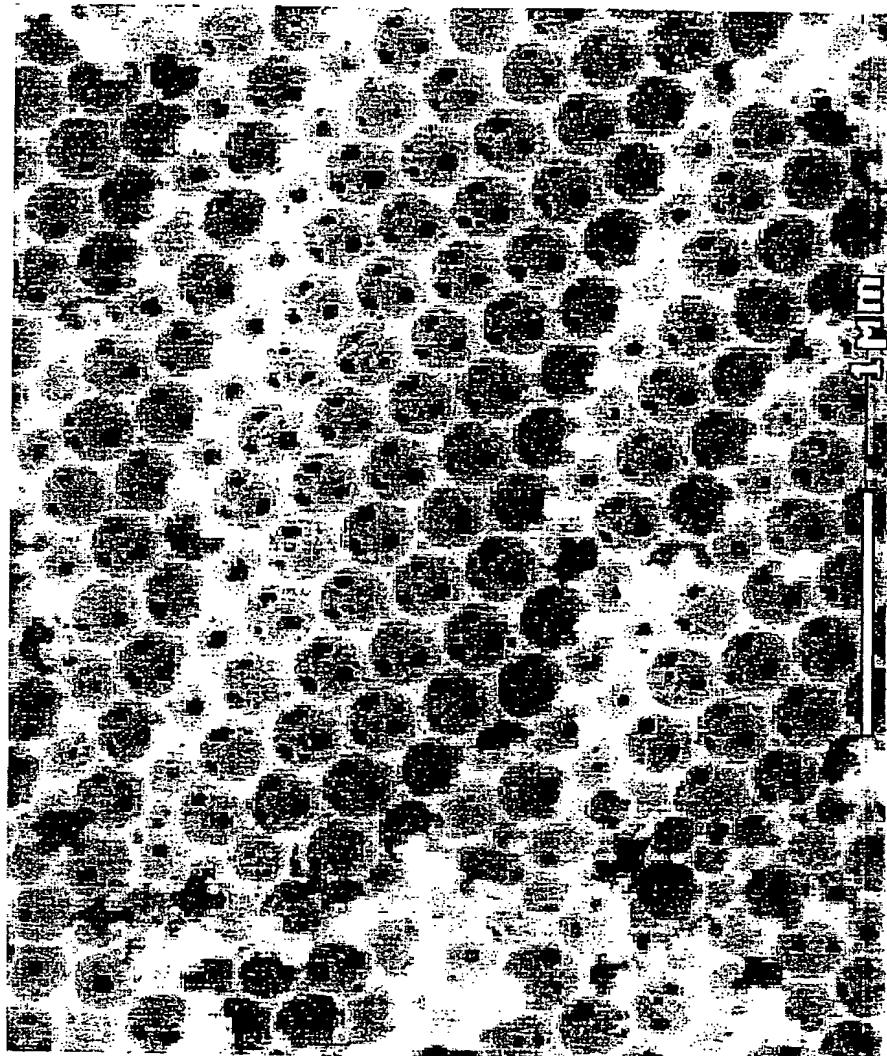


FIG. 5

【図 6】

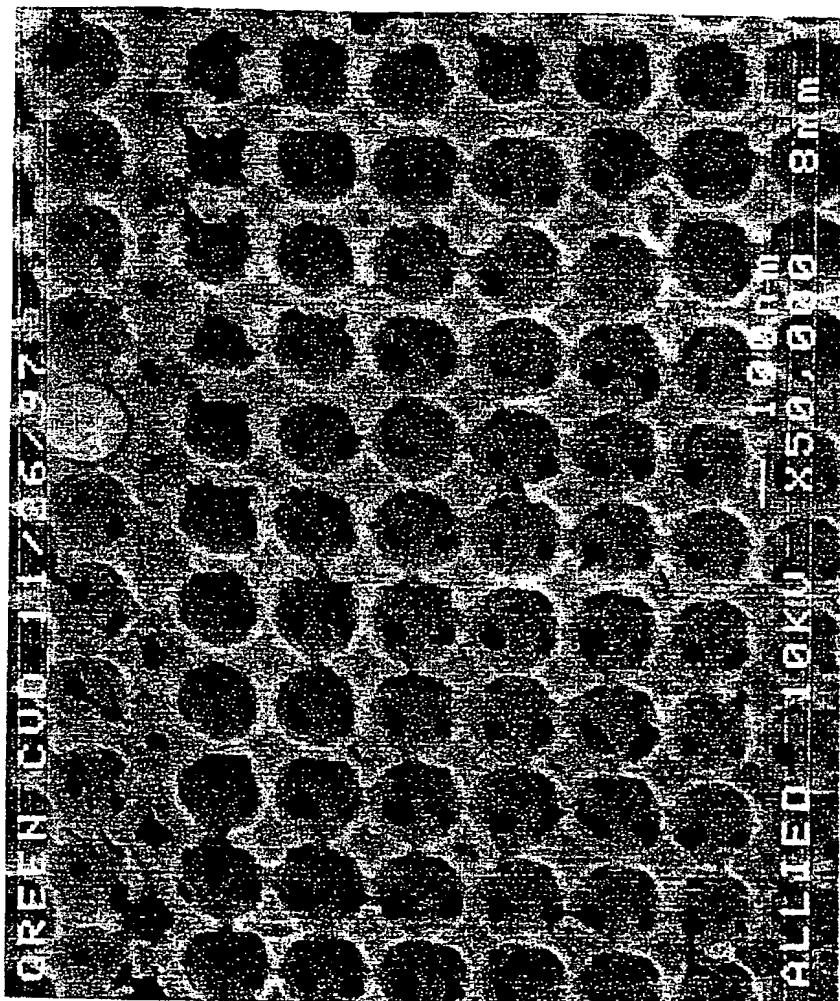


FIG. 6

【図7】

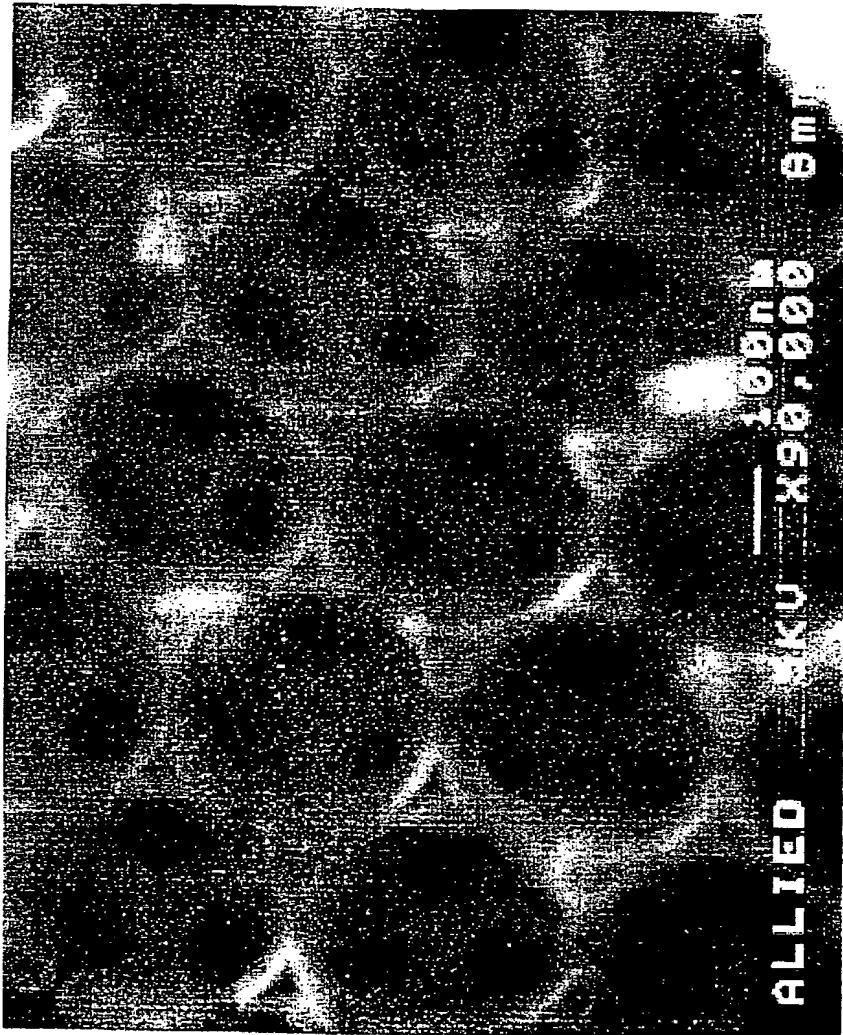


FIG. 7

【図 8】

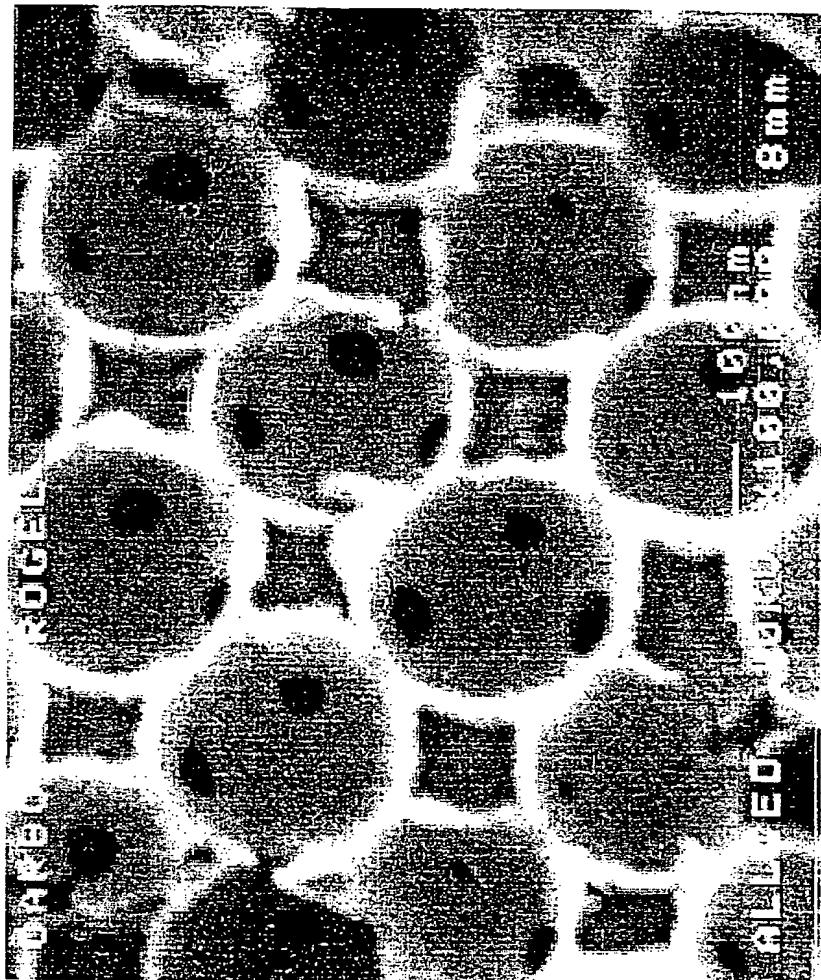


FIG. 8

【図 9】

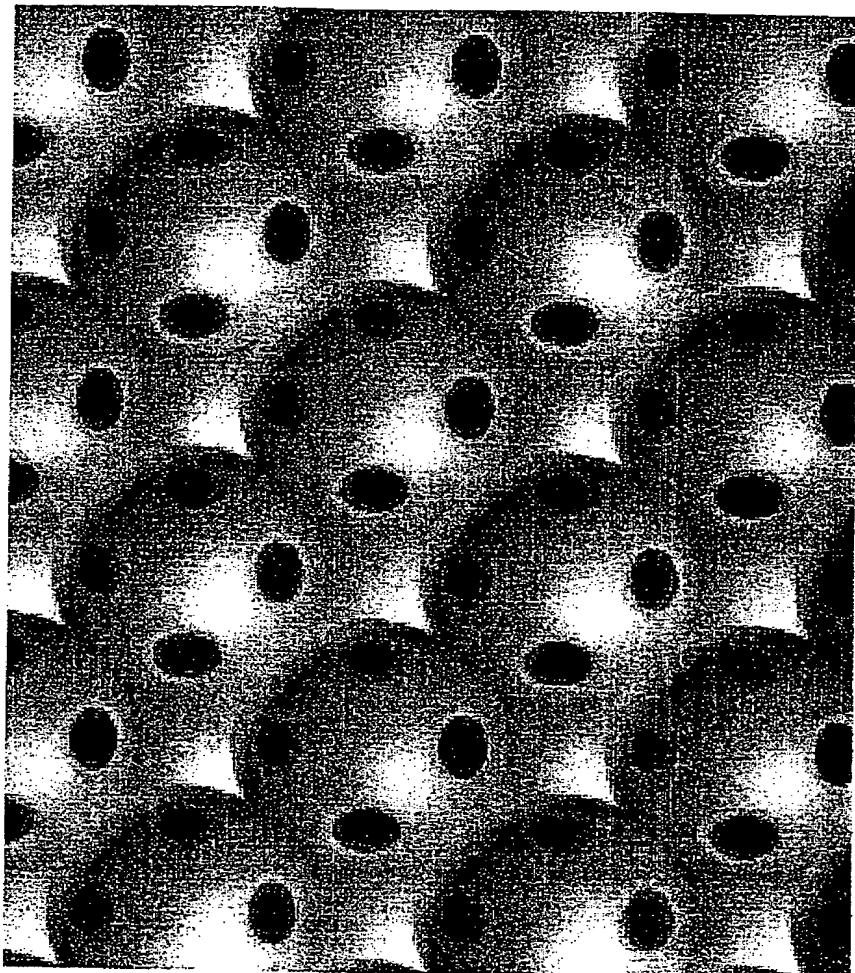


FIG. 9

【図 10】

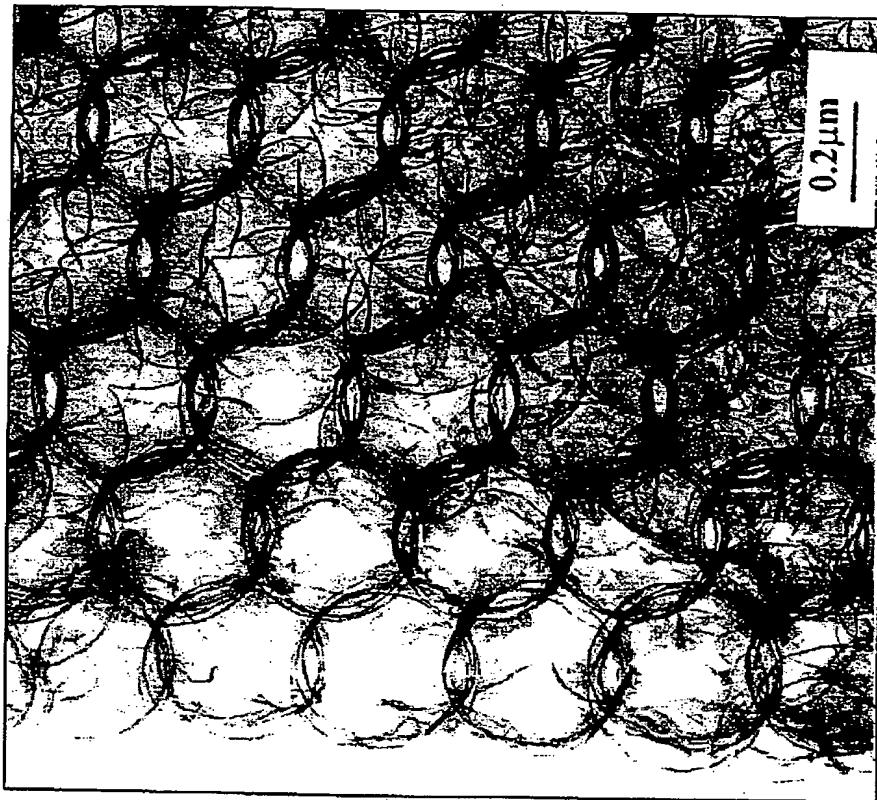


FIG. 10

【図 11】

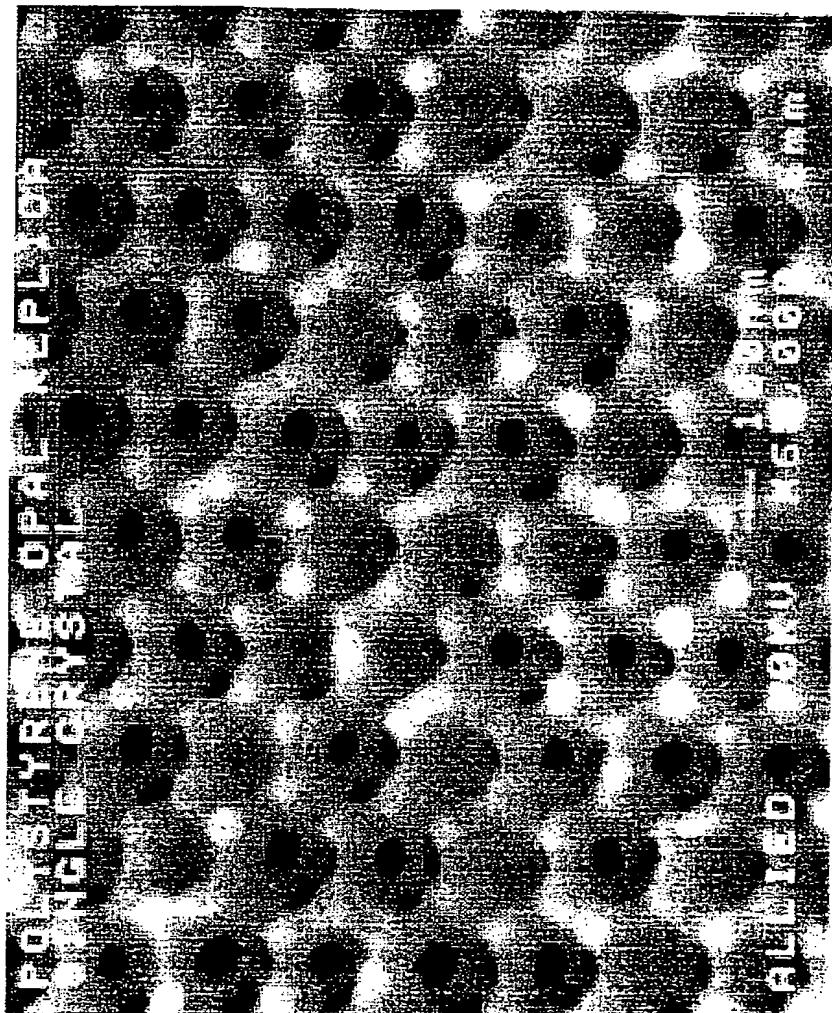


FIG. 11

【図12】

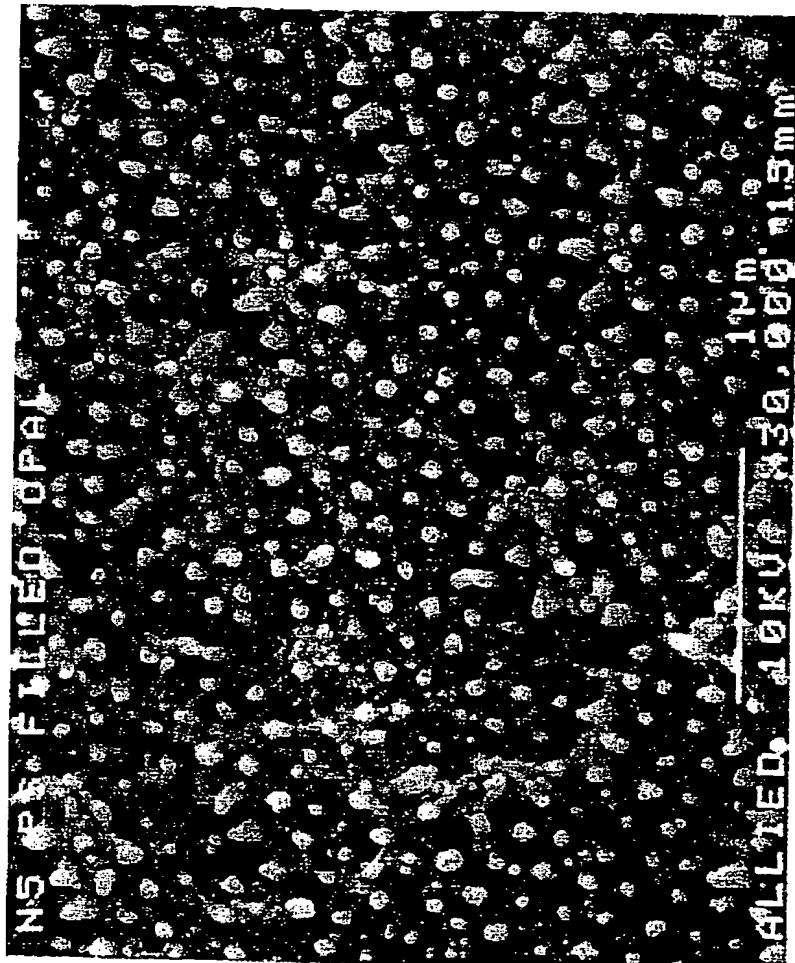


FIG. 12

【図 13】

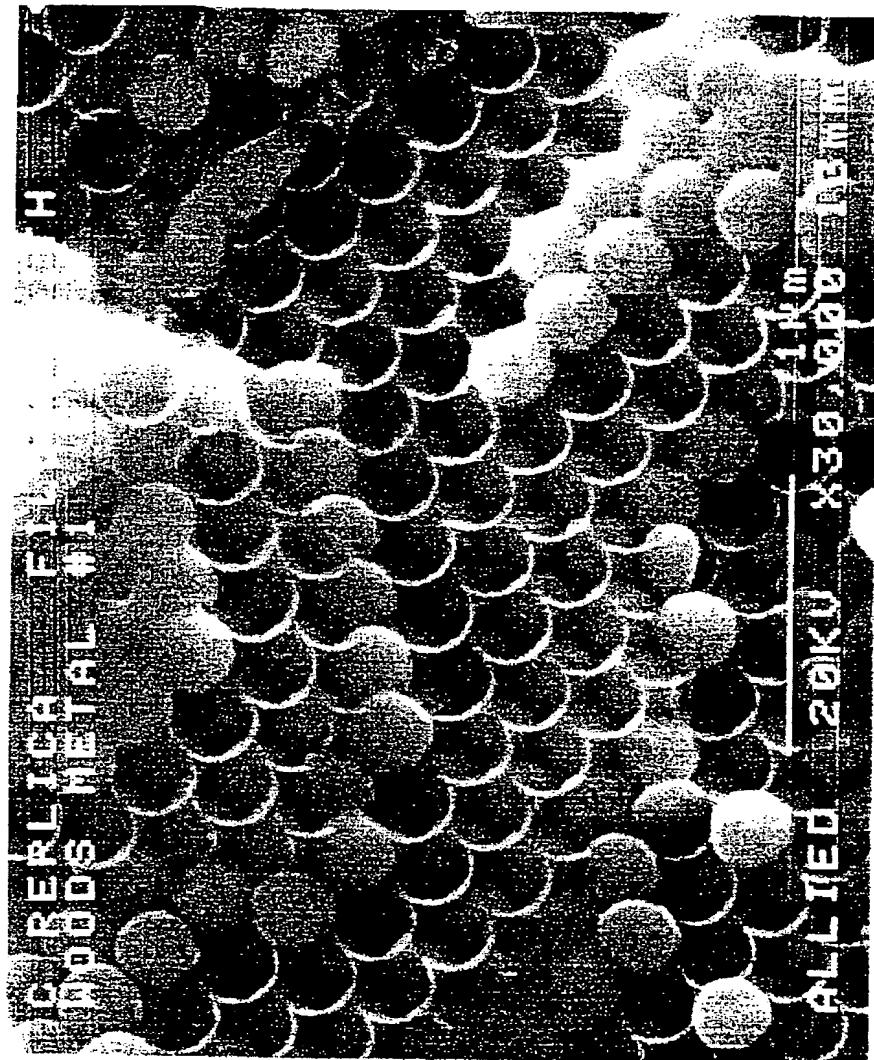


FIG. 13

【図 14】

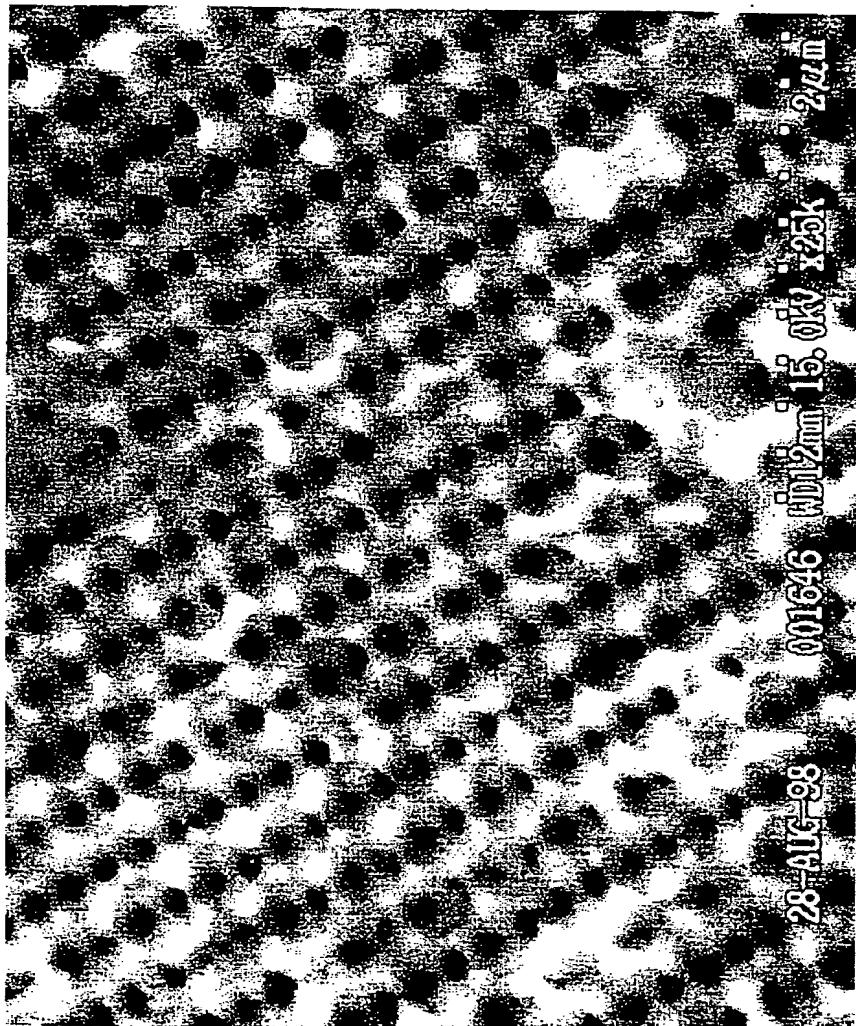


FIG. 14

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Patent Application No.
PCT/US 99/23937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B38/04 C22C1/08 C08J9/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification systems followed by classification symbols) IPC 7 C04B C22C C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BAUGHMAN R H ET AL: "Nanostructured thermoelectrics based on periodic composites from opals and opal replicas. I. Bi-infiltrated opals" SEVENTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS ICT98 (CAT. NO.98TH8365). SEVENTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS. PROCEEDINGS ICT98, NAGOYA, JAPAN, 24-28 MAY 1998, pages 288-293, XP000878508 1998, Piscataway, NJ, USA, IEEE, USA ISBN: 0-7803-4907-5	1-5,7, 12,13, 16,17,26
Y A	page 288, right-hand column, paragraph 2 -page 290, left-hand column, paragraph 1 page 292, left-hand column, paragraph 2	14,15 9,18,22, 23
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
'E' earlier document but published on or after the International filing date		
'U' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'P' document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
'T' later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
'Z' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
13 March 2000	20/03/2000	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Pabelzaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 540-2040, Tx. 31 651 epn nl, Fax: (+31-70) 540-3010	Authorized officer Rosenberger, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No.
PCT/US 99/23937

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>YOSHINO K ET AL: "Novel properties of nanoscale organic-inorganic systems and photonic crystals-conducting polymers in nanoscale periodic structures, microcavities and photonic crystals" 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUPERLATTICES, MICROSTRUCTURES AND MICRODEVICES, 1998, HURGADA, EGYPT, 27-31 JULY 1998, vol. 25, no. 1-2, pages 325-341, XP000878651 Superlattices and Microstructures, 1999, Academic Press, UK ISSN: 0749-6036</p>	1-5, 7, 12, 16
A	<p>page 326, chapter 2 page 336, paragraph 2 -page 337, paragraph 2 page 339, paragraph 2</p>	13, 14, 18, 22, 24
X	<p>ZAKHIDOV A A ET AL: "CVD synthesis of carbon-based metallic photonic crystals" FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOSTRUCTURED MATERIALS (NANO'98), STOCKHOLM, SWEDEN, 14-19 JUNE 1998, vol. 12, no. 5-8, pages 1089-1095, XP004177176 Nanostructured Materials, 1999, Elsevier, USA ISSN: 0965-9773</p>	1, 2, 4, 5, 7, 11, 13, 16, 17, 26
A	<p>page 1090, paragraph 4 -page 1091, paragraph 1 page 1094, paragraph 1 - paragraph 4</p>	12, 14, 18, 22, 23
X	<p>BUSCH K ET AL: "Photonic band gap formation in certain self-organizing systems" PHYSICAL REVIEW E (STATISTICAL PHYSICS, PLASMAS, FLUIDS, AND RELATED INTERDISCIPLINARY TOPICS), SEPT. 1998, APS THROUGH AIP, USA, vol. 58, no. 3, pages 3896-3908, XP002130697 ISSN: 1063-651X</p>	1, 2, 4, 5, 7, 16
A	<p>page 3901, right-hand column, paragraph 2 -page 3904, left-hand column, paragraph 1</p>	12-14, 18, 22, 23, 26
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.
PCT/US 99/23937

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>BAUGHMAN RAY H ET AL: "Novel phases of carbon" PROCEEDINGS OF THE 1998 DALLAS MEETING; DALLAS, TX, USA MAR 29-APR 2 1998, vol. 39, no. 1, March 1998 (1998-03), page 70 XP000878502 Polym Prepr Div Polym Chem Am Chem Soc; Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society Mar 1998 ACS, Washington, DC, USA</p> <p>abstract</p>	1-5, 7, 12, 16
A		9, 12-14, 18, 22
X	<p>ZAKHIDOV A A ET AL: "Diamond Opal-Replica Photonic Crystals and Graphitic Metallic Photonic Band Gap Structures: Fabrication and Properties" INTERNET ARTICLE: ABSTRACT SUBMITTED FOR THE MAR98 MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 'Online!', no. S15.07, 19 March 1998 (1998-03-19), XP002130698 Los Angeles Retrieved from the Internet: <URL: http://positron.aps.org/BAPSMAR98/abs/G3720007.html> 'retrieved on 2000-02-16'</p>	1, 2, 4, 5, 7, 16
A		12-14, 18, 22
X	<p>CUI C ET AL: "Face-Centered-Cubic Nanostructured Polymer Foams" INTERNET ARTICLE: ABSTRACT SUBMITTED FOR THE MAR98 MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 'Online!', no. I13.11, 17 March 1998 (1998-03-17), XP002130699 Los Angeles Retrieved from the Internet: <URL: http://positron.aps.org/BAPSMAR98/abs/01630011.html> 'retrieved on 2000-02-16'</p>	1-5, 12, 16, 18, 19
A		12, 14, 22, 23, 26
X	GB 853 030 A (BOUND BROOK BEARINGS) 2 November 1960 (1960-11-02)	1, 2, 4, 5, 12
A	claims 1, 2, 4 page 1, line 30 - line 32 page 1, line 66 - page 2, line 30 figures 1-3	
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Search Application No.
PCT/US 99/23937

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Description of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SKINNER D P ET AL: "FLEXIBLE COMPOSITE TRANSDUCERS" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, US, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, vol. 13, no. 6. 1 January 1978 (1978-01-01), pages 599-607, XP000563227 ISSN: 0025-5408	, 14,15
A	page 604, paragraph 3 -page 605, paragraph 1	4,5,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No.
PCT/US 99/23937

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 853030	A	NONE	

Form PCT/ISA210 (patent family search) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	「テーマコード」(参考)
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	C 4 G 0 7 7
C 0 9 C 3/10		C 0 9 C 3/10	4 J 0 3 7
C 2 3 C 16/01		C 2 3 C 16/01	4 K 0 3 0
C 3 0 B 29/04		C 3 0 B 29/04	W
G 0 2 F 1/15		G 0 2 F 1/15	
// C 0 8 J 9/26	C E R	C 0 8 J 9/26	C E R
	C E Z		C E Z
C 0 8 L 101:00		C 0 8 L 101:00	
(72)発明者 ツウイ, チャンシン アメリカ合衆国ニュージャージー州07981, ウイッパニー, ブルックビュー・コート 402			
(72)発明者 カーイルーリン, イリアス・アイ アメリカ合衆国ニュージャージー州07836, フランダース, オークウッド・ビレッジ 113			
(72)発明者 リイウ, ローミン アメリカ合衆国ニューヨーク州11365, フ レッシュ・メドウズ, ストリート 186			
(72)発明者 ウドッド, イゴール アメリカ合衆国ニューヨーク州19852, モ ンシー, ロバート・プレイス 75-ジー			
(72)発明者 スウ, チイ アメリカ合衆国ニュージャージー州08904, ハイランド・パーク, ドナルドソン・スト リート 803シー			
(72)発明者 コズロフ, ミクハイル アメリカ合衆国ニュージャージー州07962, モーリスタウン, スピードウェル・アベニ ュー 265			

F ターム(参考) 2K001 AA02 AA08 CA00
4F074 AA08 AA08B AA09 AA09B
AA15 AA24 AA32 AA32B
AA38A AA48 AA48B AA56
AA59 AA64 AA76 AA76B
AA90 AA90B CB03 CB13
CB17 CB22 CC10X CC45
DA03 DA14
4G046 CA04 CB01 CC01 CC05
4G069 AA01 AA08 DA05
4G072 AA21 BB07 GG03 HH15 JJ02
JJ47 QQ09
4G077 AA03 BA03 DA01 DB01 ED04
FB05 TC12 TC17
4J037 AA01 AA04 AA08 AA30 CA24
CC00 EE15
4K030 AA09 BA27 CA05 CA18 FA10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.